

# **Al/Si-Oxido-Cluster als Modellsysteme für Kondensations- und Hydrolysereaktionen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

Spezialisierung: Anorganische und Allgemeine Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

M. Sc. Philipp Wittwer

Präsidentin der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Thomas Braun

2. Priv.-Doz. Dr. Franziska Emmerling

3. Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel

Tag der mündlichen Prüfung:

18.12.2019



*Im Gedenken an meine Großväter  
Dieter und Gerhard,  
die mir, jeder auf seine Weise,  
die Liebe zur Wissenschaft gelehrt haben.*



Die vorliegende Dissertationsarbeit wurde im Zeitraum von Januar 2016 bis Oktober 2019 am Institut für Chemie der *Humboldt-Universität zu Berlin* in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Thomas Braun verfasst.

# Danksagung

Auf meinem Weg haben mich viele Menschen unterstützt und begleitet, welchen ich hier danken möchte.

Mein großer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Thomas Braun, für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis damals vor sieben Jahren als „kleiner“ Bachelorand, sowie die seitdem bestehende fortwährende Betreuung und Unterstützung. Vor allem seine Offenheit und Gesprächsbereitschaft haben mir sehr geholfen in der Bearbeitung der nicht immer einfachen Aluminiumchemie.

Ich möchte mich auch herzlich bei Priv.-Doz. Dr. Franziska Emmerling bedanken, für die Zweitbetreuung im Rahmen des SFB 1109 und meiner Dissertation, aber auch für die freundlichen und lehrreichen Gespräche. Genauso möchte ich mich bei Priv.-Doz. Dr. Gudrun Scholz bedanken, vor allem für die Fachgespräche und die Bereitschaft Kommissionsmitglied zu sein, aber auch für die Messung von Festkörper-NMR-Spektren. Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Sebastian Hasenstab-Riedel und Prof. Dr. Dietrich Volmer als externer Gutachter bzw. als Prüfungskommissionsvorsitzender.

Für die Messung meiner vielen NMR-Proben bin ich dem NMR-Team des Instituts (Frau Pfaff, Frau Thies, Frau Hildebrandt) sehr zu Dank verpflichtet, da auch mal die eine oder andere Probe zusätzlich nach Dienstschluss oder zwischen zwei Anderen gemessen wurde. Auch den weiteren Mitarbeitern und Kollegen im Institut (Dr. Talavera, Dr. Pryjomska-Ray, Nils Pfister, Dr. Zehl, uvm.), welche Messungen für mich durchgeführt haben, danke ich vielmals.

In meiner Zeit im AK Braun habe ich viele Gesichter kommen und gehen sehen und ich möchte mich bei allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern für die schöne Zeit und die gute Atmosphäre in der Gruppe bedanken. Ganz besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Roy, Adrian, Philipp, Stefan und Konrad im „Kellerlabor“. Vielen Dank für die schöne Zeit und auch für die hilfreichen fachlichen Diskussionen. Den „alten Hasen“ Roy und Adrian danke ich auch für die Aufnahme und Einführung in ihr Labor und die Unterstützung während meiner „Lehre“, trotz manch zerbrochenem Kolben beim Abwaschen. Auch Hannes und María habe ich während meiner Zeit hier kennen und als Freunde schätzen gelernt. Anke Kabelitz, meiner Kooperationspartnerin im Rahmen des SFB 1109, möchte ich für die lehrreiche und unterhaltsame Zusammenarbeit danken.

Mein Dank gilt natürlich auch Adrian, Philipp, Konrad und Simon für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich wäre nicht bis hierhin gelangt, wenn ich nicht die Unterstützung meiner Eltern und meiner Freunde gehabt hätte und dafür bin ich unendlich dankbar.

# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Doktorarbeit befasst sich mit Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen an Alumosilikatclustern und deren Synthese.

Bei der Hydrolyse von Verbindungen des Typs  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{AlX}_2$  ( $\text{R} = \text{N}, *$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) zeigte sich, dass immer eine vollständige Hydrolyse und Abspaltung aller drei Substituenten auftrat. Dies war unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen und stöchiometrischen Äquivalenten an Wasser.

Daher wurden verschiedene Silanole mit  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  zur Reaktion gebracht und die dabei erhaltenen Cluster ihrerseits hinsichtlich Hydrolyse und Kondensation untersucht. Es stellte sich heraus, dass  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  ( $\text{DMAP} = 4\text{-(Dimethylamino)-pyridin}$ ) gegenüber Wasser und Temperatur unempfindlich war, im Gegensatz zu den Produkten der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  und  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  ohne Zugabe von DMAP.

Es wurde auch der Cluster  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  hergestellt und anhand von ESI-MS-Untersuchungen festgestellt, dass es sich bei der Bildung des Clusters um einen mehrstufigen Prozess handelt. Bei dem Cluster  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  konnte auch das erste Mal nachgewiesen werden, dass die äußeren Hydroxygruppen mit Wasser austauschen, obwohl sie Teil eines Löwenstein-verbotenen Strukturmotivs sind. Die langsame Zersetzung des Clusters bei einem Überschuss von Wasser wurde unter basischen Bedingungen stark beschleunigt.

Die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  mit  $\text{HOSiPh}_3$  wurde sowohl mit und ohne Zugabe von  $\text{NEt}_3$  untersucht. Das  $[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]^-$  Anion wurde in beiden Fällen nachgewiesen, ohne Zugabe der Base wurde der  $\text{Cp}^*$  Ligand oxygeniert, während die Zugabe der Aminbase zur Bildung von  $[\text{HNEt}_3]^+$  und  $\text{Cp}^*\text{H}$  führte.  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  stellte sich dabei als hydrolysestabil heraus. Erst bei Zugabe von zusätzlichem  $\text{NEt}_3$  und in der Hitze wurde eine  $\text{Al-O-Si}$ -Bindung hydrolysiert. Bei der ähnlichen Verbindung  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  dagegen wurde eine solche Hydrolyse bereits bei Raumtemperatur ohne Zusatzstoffe beobachtet. Die Kristallstrukturanalyse eines Intermediates der Hydrolyse lies den Einfluss des Lithiumions auf die höhere Hydrolyseempfindlichkeit des Eduktes erkennen.  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  erwies sich auch als geeigneter Single-Source-Precursor für die Hydrothermalsynthese des Zeoliths Li-ABW.



# Abstract

This dissertation's main topic is the hydrolysis and condensation of aluminosilicate cluster and their synthesis.

Hydrolysis of compounds  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{AlX}_2$  ( $\text{R} = \text{N}, *; \text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ) showed always full hydrolysis and cleavage of all three substituents, regardless of used reaction conditions and stoichiometric equivalents of water.

Therefore various silanols were reacted with  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  and the obtained clusters were investigated in relation to their hydrolysis and condensation. It was found that  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (DMAP = 4-(Dimethylamino)-pyridine) is stable towards water and heat, in contrast to the products of the reaction of  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  and  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  without addition of DMAP.

The synthesis of the cluster  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  was also successful and monitoring its reaction solution via ESI-MS revealed a growth process that involves multiple steps. The cluster  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  is also able to exchange its outer hydroxy groups with water, even though they are part of a structural motif which violates Löwensteins rule. However, an excess of water lead to decomposition, which was accelerated in a basic environment.

The reaction of  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  and  $\text{HOSiPh}_3$  was investigated with and without addition of  $\text{NEt}_3$ . In both cases  $[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]^-$  was detected. Without the base, the  $\text{Cp}^*$  ligand was oxygenated; with addition of  $\text{NEt}_3$   $[\text{HNEt}_3]^+$  was formed.  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  is rather stable towards hydrolysis, only with addition of more  $\text{NEt}_3$  and heat is one  $\text{Al}-\text{OSi}$  bond hydrolyzed. The hydrolysis of the similar compound  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  however occurs at room temperature and without additives. Crystal structure analysis of an intermediate of the hydrolysis reaction revealed the influence of the lithium ion on the higher hydrolysis sensitivity of the starting compound.  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  is also a suitable single-source-precursor for the hydrothermal synthesis of zeolite Li-ABW.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Alumosilikate .....	1
1.2	Subvalente Aluminiumverbindungen .....	11
1.3	Zielstellung .....	19
2	Ergebnisse und Diskussion .....	20
2.1	Synthese neuer Aluminiumorganylverbindungen .....	20
2.1.1	$\text{Cp}^*\text{Al}_4\text{H}_6$ ( <b>3</b> ) als Zwischenstufe der Zersetzung von $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$ ( <b>2</b> ) .....	20
2.1.2	$\text{Cp}^N\text{AlH}_2$ ( <b>4</b> ) .....	22
2.1.3	$\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$ ( <b>5</b> ) .....	25
2.1.4	Umsetzung von $\text{Cp}^N\text{AlCl}_2$ ( <b>6</b> ) mit Reduktionsmitteln .....	27
2.1.5	Umsetzung von $\text{Cp}^N\text{AlCl}_2$ ( <b>6</b> ) mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .....	30
2.2	Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen .....	35
2.2.1	Umsetzung von $\text{Cp}^R\text{AlX}_2$ ( $R = *, N; X = \text{H}, \text{Cl}$ ) & $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ( <b>1</b> ) mit $\text{H}_2\text{O}$ ..	35
2.2.2	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ( <b>1</b> ) mit $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ .....	39
2.2.3	Synthese von $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$ ( <b>10</b> ) .....	42
2.2.4	Synthese von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) .....	46
2.2.5	Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) gegenüber $\text{H}_2\text{O}$ .....	57
2.2.6	Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) gegenüber Basen .....	61
2.2.7	Untersuchungen zur Substitution an den äußeren Hydroxyfunktionen von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) .....	63
2.2.8	Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ( <b>1</b> ) gegenüber $\text{HOSiPh}_3$ .....	64
2.2.9	Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ( <b>14</b> ) .....	69
2.2.10	Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$ ( <b>15</b> ) .....	70
2.2.11	Synthese von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ( <b>16</b> ) und dessen Hydrolyse .....	72

2.2.12	Hydrothermalsynthese eines Zeoliths unter Verwendung eines Single-Source Precursors .....	76
3	Zusammenfassung .....	79
4	Experimenteller Teil.....	83
4.1	Allgemeine Arbeitsmethoden & Reagenzien .....	83
4.2	Literaturbekannte Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien.....	84
4.3	Instrumentelle Analytik.....	85
4.3.1	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	85
4.3.2	ATR-IR-Spektroskopie .....	85
4.3.3	Massenspektrometrie.....	86
4.3.4	Röntgenkristallstrukturanalyse .....	86
4.3.5	Elementaranalyse.....	86
4.4	Synthese neuer Aluminiumorganylverbindungen .....	87
4.4.1	$\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$ ( <b>3</b> ) .....	87
4.4.2	$\text{Cp}^N\text{AlH}_2$ ( <b>4</b> ).....	88
4.4.3	$\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$ ( <b>5</b> ).....	89
4.4.4	$\text{Cp}^N\text{Na}$ ( <b>7</b> ).....	90
4.4.5	$\text{Cp}^N\text{Li}$ ( <b>8</b> ).....	91
4.4.6	Umsetzungen von $\text{Cp}^N\text{AlCl}_2$ ( <b>6</b> ) mit Reduktionsmitteln .....	92
4.4.7	Umsetzungen von $\text{Cp}^N\text{AlCl}_2$ ( <b>6</b> ) mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .....	95
4.5	Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen.....	96
4.5.1	Umsetzung von $\text{Cp}^R\text{AlX}_2$ Spezies mit $\text{H}_2\text{O}$ .....	96
4.5.2	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ( <b>1</b> ) mit $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ .....	97
4.5.3	$[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$ ( <b>10</b> ) .....	98
4.5.4	$[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) .....	99
4.5.5	Verfolgung der Synthese von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) .....	101

4.5.6	Austauschreaktion von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) mit $^{18}\text{O}$ -Isotop angereichertem Wasser .....	102
4.5.7	Zersetzung von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) in Gegenwart von $\text{H}_2\text{O}$ ....	103
4.5.8	Zersetzung von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) in Gegenwart von $\text{H}_2\text{O}$ & $\text{NEt}_3$ .....	103
4.5.9	Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) gegenüber $\text{NEt}_3$ .....	104
4.5.10	Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) gegenüber 1,8-Bis(N,N- dimethylamino)naphthalin .....	105
4.5.11	Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) gegenüber $\text{KOH}$ bzw. Essigsäure.....	106
4.5.12	Reaktivitätsuntersuchungen an $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ ( <b>11</b> ) .....	107
4.5.13	Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ( <b>1</b> ) mit $\text{HOSiPh}_3$ .....	108
4.5.14	$[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ( <b>14</b> ) .....	109
4.5.15	$[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$ ( <b>15</b> ) .....	110
4.5.16	$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ( <b>16</b> ).....	112
4.5.17	Hydrolyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ( <b>16</b> ).....	114
4.5.18	Synthese von $\text{M}[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ( $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ ) .....	115
4.5.19	Hydrothermalsynthese.....	117
5	Literaturverzeichnis .....	118
6	Anhang .....	125
6.1	Abkürzungsverzeichnis .....	125
6.2	Datentabellen der Röntgenkristallstrukturanalysen.....	126
6.3	Lebenslauf.....	141
6.4	Wissenschaftliche Beiträge .....	142
6.5	Selbstständigkeitserklärung .....	144
6.6	Abbildungsverzeichnis aller Verbindungen.....	145

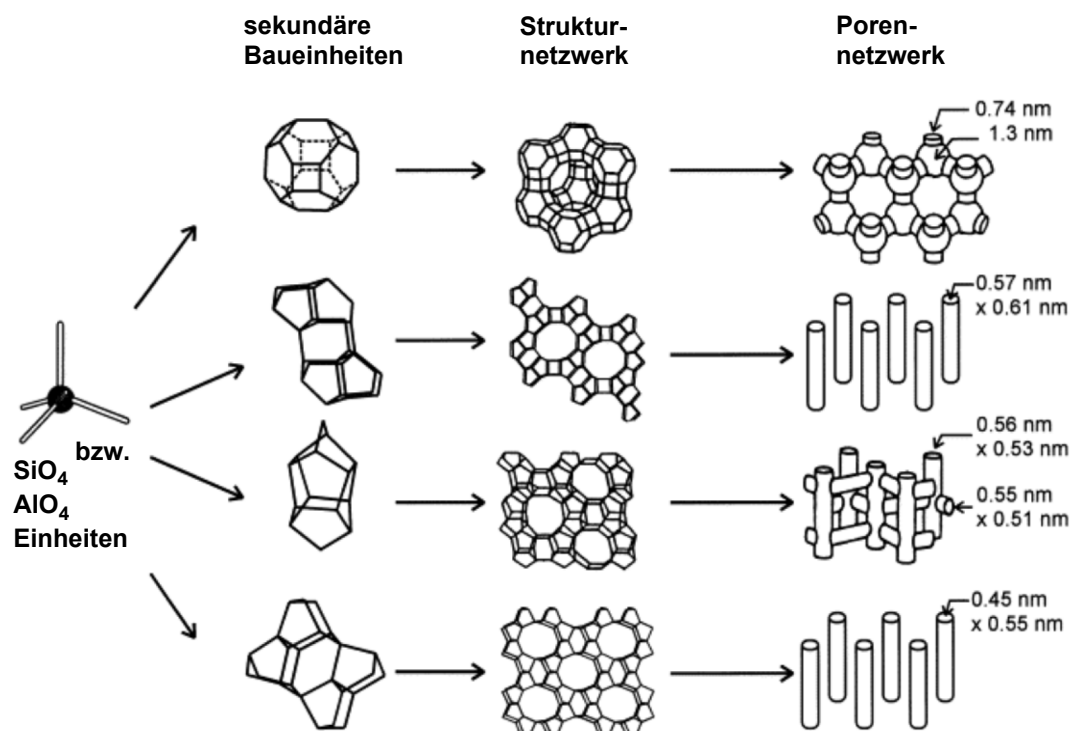


# 1 Einleitung

## 1.1 Alumosilikate

Alumosilikate sind die häufigste Mineralienklasse in der Erdkruste und nehmen auch in der Industrie essentielle Rollen ein. So werden vor allem Zeolithe als Katalysatoren z.B. im Ölcracking eingesetzt.<sup>[1]</sup>

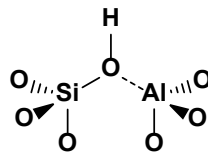
Zeolithe bestehen aus  $[\text{SiO}_4]$  und  $[\text{AlO}_4]$  Tetraedern, welche jeweils eckenverknüpft in der Struktur vorliegen und dabei sekundäre Baueinheiten ausbilden, je nachdem wie die Tetraeder verknüpft werden (siehe Abbildung 1). Daraus folgend entstehen Poren und Kanäle, welche für die charakteristischen Anwendungen der Zeolithe maßgeblich beeinflussend sind.<sup>[2]</sup> Die Abmessungen der Öffnungen hängt dabei von dem jeweiligen Strukturtyp ab und kann z.B. durch Benutzung von verschiedenen großen Templatmolekülen beeinflusst werden.<sup>[3]</sup>



**Abbildung 1:** Aufbau von vier Zeolithstrukturen und deren Porengrößen.<sup>[4]</sup> Das Bild ist mit Erlaubnis bearbeitet und nachgedruckt aus Quelle 4. Copyright 2000 Elsevier Science.

Strukturell sind Alumosilikate meist von den Gerüstsilikaten abgeleitet, allerdings sind einige Siliciumatome durch Aluminiumatome ausgetauscht. In der Struktur wird dadurch

jeweils eine negative Ladung erzeugt, welche durch den Einbau eines Kations ausgeglichen wird. Das Silicium:Aluminium-Verhältnis hat dabei auch einen Einfluss auf die Azidität des Materials.<sup>[5]</sup> Im Allgemeinen sorgt ein geringer Aluminiumanteil in der Struktur zu einem größeren Abstand der Aluminiumatome zueinander. Dies führt zu einem schwächeren Einfluss dieser Atome aufeinander, wodurch die Azidität der gebundenen Hydroxygruppen erhöht ist. Somit kann bei der Synthese die Azidität des Produktes über die Wahl des Silicium:Aluminium-Verhältnisses gesteuert werden.<sup>[6]</sup> Es ist schwierig die genaue Struktur der reaktiven Säurezentren anzugeben, da die Protonen nur an den Silanolgruppen lokalisiert vorliegen, wenn im Kristallgitter keine Wassermoleküle vorliegen. Im wasserfreien Zustand wird davon ausgegangen, dass die Strukturen der Brønsted-sauren Zentren wie in Schema 1 abgebildet aussehen. Wenn in den Poren und Kanälen Wasser vorhanden ist, liegen die Protonen solvatisiert vor.<sup>[1a]</sup>

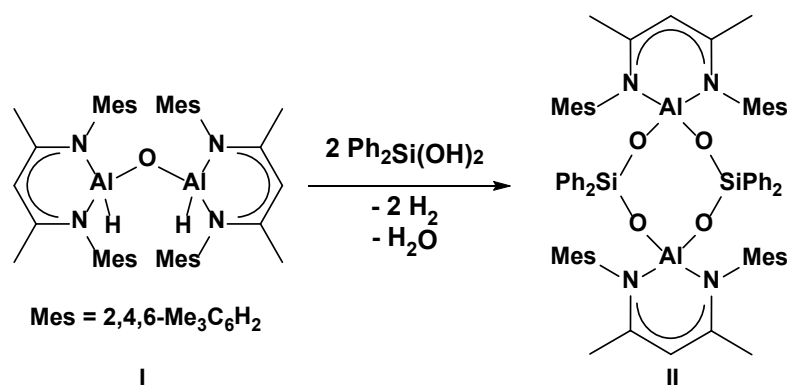


**Schema 1:** Brønsted-saures Zentrum in Zeolithen.

Das Silicium:Aluminium-Verhältnis kann durch das Verhältnis der aluminium- und siliciumhaltigen Edukte relativ frei eingestellt werden, jedoch mit der Einschränkung, dass es nicht kleiner als 1 werden kann. Es sind also immer genauso viel oder mehr Silicium- als Aluminiumatome vorhanden. Diese empirisch gefundene Regel wurde bereits 1954 von WALTER LÖWENSTEIN folgendermaßen formuliert: „Wenn zwei Tetraeder über eine Sauerstoffbrücke verbunden sind, kann nur das Zentrum eines der beiden von einem Aluminiumatom besetzt sein“.<sup>[7]</sup> Im Allgemeinen werden Al–O–Al Verknüpfungen vermieden, sodass bei einem Silicium:Aluminium-Verhältnis von 1 dementsprechend Al–O–Si–O–Al als Strukturmotiv vorliegt. Die Löwenstein-Regel ist nach bisherigem Kenntnisstand, mit nur wenigen Ausnahmen, in nahezu jeder Alumosilikatfestkörperstruktur bestätigt worden. Neuere Untersuchungen zeigten allerdings, dass diese Regel nur für den Hauptanteil des Festkörpers zutrifft. In den untersuchten Strukturen der synthetisch hergestellten Schichtsilikate wurden zu einem kleinen, aber nicht zu vernachlässigenden, Teil auch Al–O–Al Verknüpfungen ausgebildet.<sup>[8]</sup>



Ein Beispiel für der Löwenstein-Regel konformes Verhalten fanden MOYA-CABRERA *et al.* sogar auf molekularer Ebene (siehe Schema 2).<sup>[9]</sup> Dabei wird bei dem Alumoxan **I** bei Zugabe eines Silandiols die Al–O–Al Einheit aufgebrochen und zwei Silandiolateinheiten verbrücken die zwei Aluminiumatome. Die Ausgangsverbindung **I** verstößt dabei formal gegen die Löwenstein-Regel, während das Produkt **II** keine Al–O–Al Einheit mehr aufweist und damit der Löwenstein-Regel entspricht.



**Schema 2:** Reaktion des Alumoxans **I** mit  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ .<sup>[9]</sup>

Der synthetisch erzeugte Zeolith Ultramarin ist ein prominentes Beispiel, dessen Struktur nicht dieser empirischen Regel folgt.<sup>[10]</sup> Nach MAS-NMR Messungen liegt eine statistische Verteilung der Aluminium- und Siliciumatome vor. Im Gegensatz dazu wird die Löwenstein-Regel im Lasurit, dem auf natürlichen Wegen gebildeten Gegenstück zu Ultramarin, befolgt. Vor allem die hohen Temperaturen ( $>500\text{ °C}$  statt der sonst üblichen  $80 - 200\text{ °C}$ ) während der Synthese des Ultramarins sind Monte-Carlo-Simulationen nach dafür verantwortlich, dass es zur Ausbildung von Al–O–Al Verknüpfungen kommt.<sup>[11]</sup> Diese These wurde durch später publizierte Synthesen von Löwenstein-verbotenen Strukturen unterstützt, welche bei vergleichbaren hohen Temperaturen hergestellt wurden.<sup>[12]</sup>

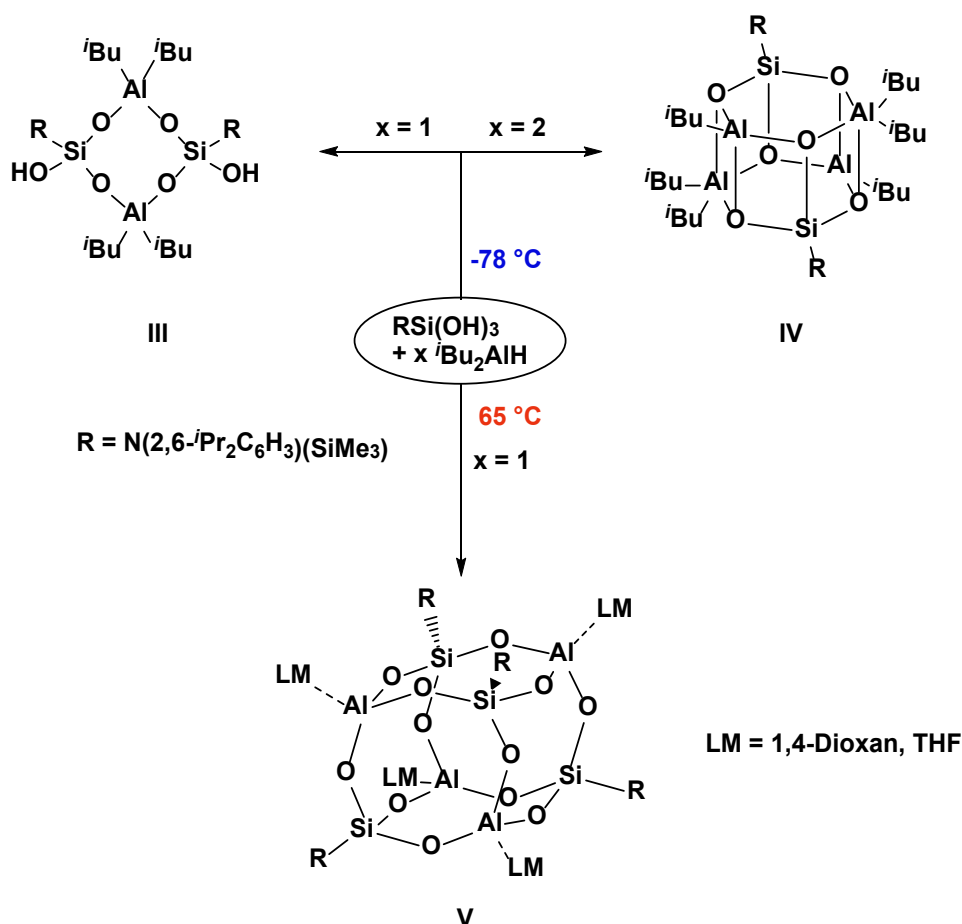
Weitere Einflussfaktoren auf die Bildung Löwenstein-konformer Strukturen sind Rechnungen zufolge das jeweilige Kation und der Wasseranteil in den Poren. Bereits frühe Hartree-Fock-Rechnungen an der Modellstruktur  $(\text{HO})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3$  zeigten, dass Protonen besser zum Stabilisieren von Al–O–Al Einheiten geeignet sein sollten als Alkalimetalle.<sup>[13]</sup> Neuere DFT-Rechnungen, welche die Gerüststruktur im Festkörper größer und besser modellieren können, bestätigen dies.<sup>[14]</sup> Dies widersprach jedoch dem empirischen Befund, dass Ausnahmen der Löwenstein-Regel und auch direkte Synthesen

von protonierten Zeolithen nur sehr selten berichtet wurden. Aus diesem Grund untersuchten HEARD *et al.* den Einfluss von Wassermolekülen auf die Stabilität von Löwenstein-konformen und -nichtkonformen Strukturen mittels Molekulardynamik-Simulationen.<sup>[15]</sup> Dabei fanden sie heraus, dass die Wassermoleküle das Proton solvatisieren und dadurch dessen Stabilisierungseffekt in Löwenstein-verbotenen Strukturen aufheben.

Die Herstellung von Zeolithen verläuft üblicherweise mittels des Prinzips der Hydrothermalsynthese.<sup>[16]</sup> Dabei werden die Edukte in einem druckstabilen Gefäß mit Wasser vermischt und verschlossen für meist einige Tage erhitzt. Üblicherweise liegt die Temperatur dabei zwischen 80 – 200 °C. Die Ausgangsverbindungen, normalerweise Oxide der gewünschten Metalle, werden unter diesen Bedingungen hydrolysiert und aus den gelösten Spezies bildet sich mit der Zeit die Zeolithstruktur aus. Die ablaufenden Prozesse sind bisher nur fragmentarisch nachgewiesen worden und es gibt noch keine einheitliche Theorie zum Wachstum von Zeolithen.<sup>[16]</sup> Gesichert ist, dass am Anfang der Synthese Nanocluster in Lösung gebildet werden, welche mit der Zeit aggregieren und Nukleationskeime bilden.<sup>[17]</sup> Wenn Impfkristalle bestimmter Zeolithe in das amorphe Gel aus Clusterverbindungen gegeben werden, können diese die zu bildenden Zeolithstrukturen vorgeben.<sup>[18]</sup> Die nachgewiesenen Struktur motive der anfänglich gebildeten Cluster beinhalten vor allem Prismen mit verschiedenen Ringgrößen der Grundfläche (4 – 16 Atome). Diese Prismen weisen teilweise bereits Ähnlichkeit zu sekundären Baueinheiten auf, welche in den fertigen Zeolithstrukturen vorliegen.<sup>[19]</sup>

Es ist daher ein wichtiger Beitrag zur Erforschung der Alumosilikatbildung, Cluster zu synthetisieren, welche strukturell ähnlich zu jenen Verbindungen sind, die während der Synthese beobachtet worden sind. ROESKY *et al.* zeigten, dass ausgehend von einem Silantriol abhängig von der Temperatur und den benutzten Äquivalenten verschiedene Käfigstrukturen erhalten werden (siehe Schema 3).<sup>[20]</sup>

So reagierte  $\text{RSi(OH)}_3$  ( $\text{R} = \text{N}(2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)(\text{SiMe}_3)$ ) mit einem Äquivalent Di-*iso*-butylaluminiumhydrid bei -78 °C zu Verbindung **III**, welche einen achtgliedrigen Ring besitzt. Wenn dagegen zwei Äquivalente des Alans in der Kälte eingesetzt wurden, wurde das Alumosiloxan **IV** gebildet. Dieses hat die Form eines hexagonalen Prismas. Wenn die Reaktion dagegen bei 65 °C durchgeführt wurde, konnte die Bildung des Silsesquioxans **V** beobachtet werden. Dieses besitzt das gleiche Strukturmotiv wie die D4R-Brücke zwischen den Sodalithkäfigen im Zeolithtyp LTA.<sup>[21]</sup>

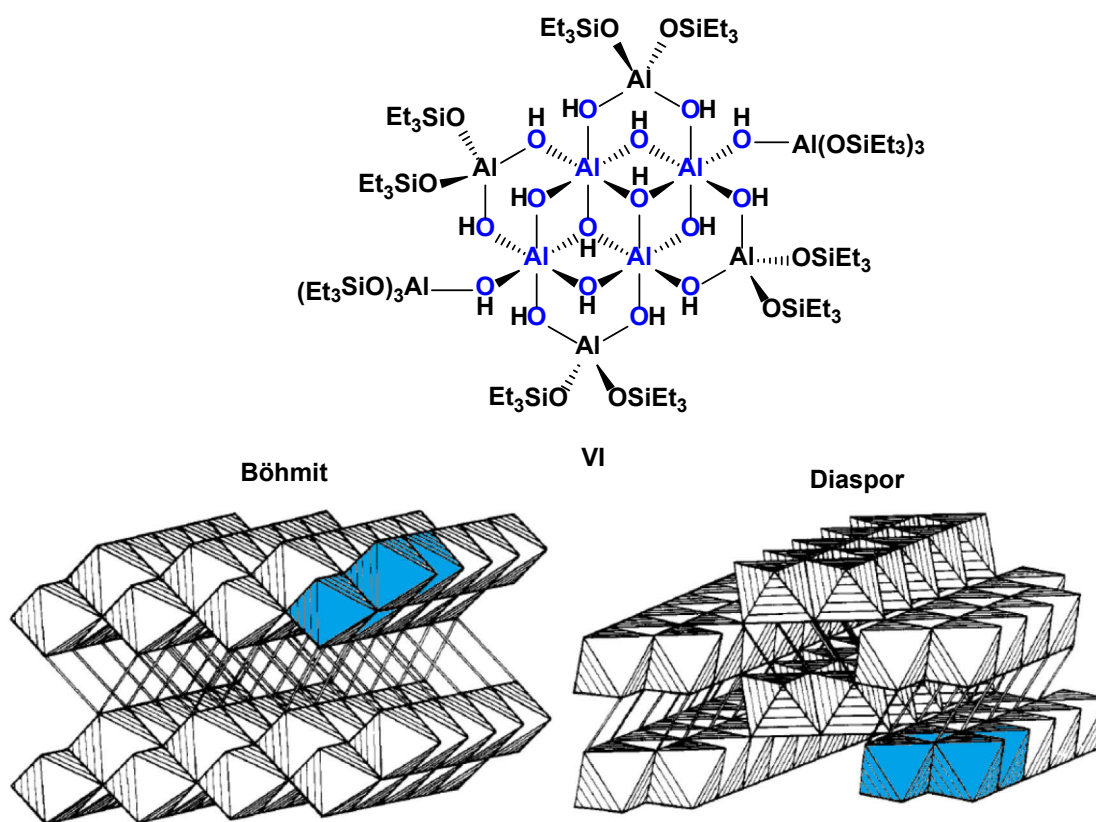


**Schema 3:** Synthese der Alumosilikatcluster **III**, **IV** und **V** durch Variation der Temperatur und der stöchiometrischen Verhältnisse.<sup>[20]</sup>

Dabei gelang es sogar, anionische Aluminiumatome in dem Silsesquioxan einzubauen, indem  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{Na}[\text{AlEt}_2\text{H}_2]$  als Aluminiumquelle verwendet wurden.<sup>[22]</sup> In diesen Fällen wurde die vierte Koordinationsstelle der Aluminiumatome nicht von Lösungsmittelmolekülen, sondern von einem Hydridoliganden bzw. einer Ethylgruppe besetzt. Analog zu den Koordinationsumgebungen in Zeolithen werden die Alkalimetalle dabei durch die Gittersauerstoffatome des Silsesquioxans koordiniert, ähnlich wie bei einem Kronenether.

Eine weitere Variante zur Herstellung von Alumosilikaten ist die thermische Zersetzung von geeigneten Vorläuferverbindungen.<sup>[23]</sup> So konnten TILLEY *et al.* zeigen, dass das Mineral Mullit gebildet wurde bei der thermischen Zersetzung und anschließenden Kristallisation bei  $1000 - 1200^\circ\text{C}$  von Aluminiumverbindungen, welche den Silanolliganden  $-\text{OSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  enthalten.<sup>[23b,c]</sup> Zwei der Edukte wurden auch hinsichtlich ihres Hydrolyseverhaltens untersucht, dabei konnte allerdings nur die Abspaltung des

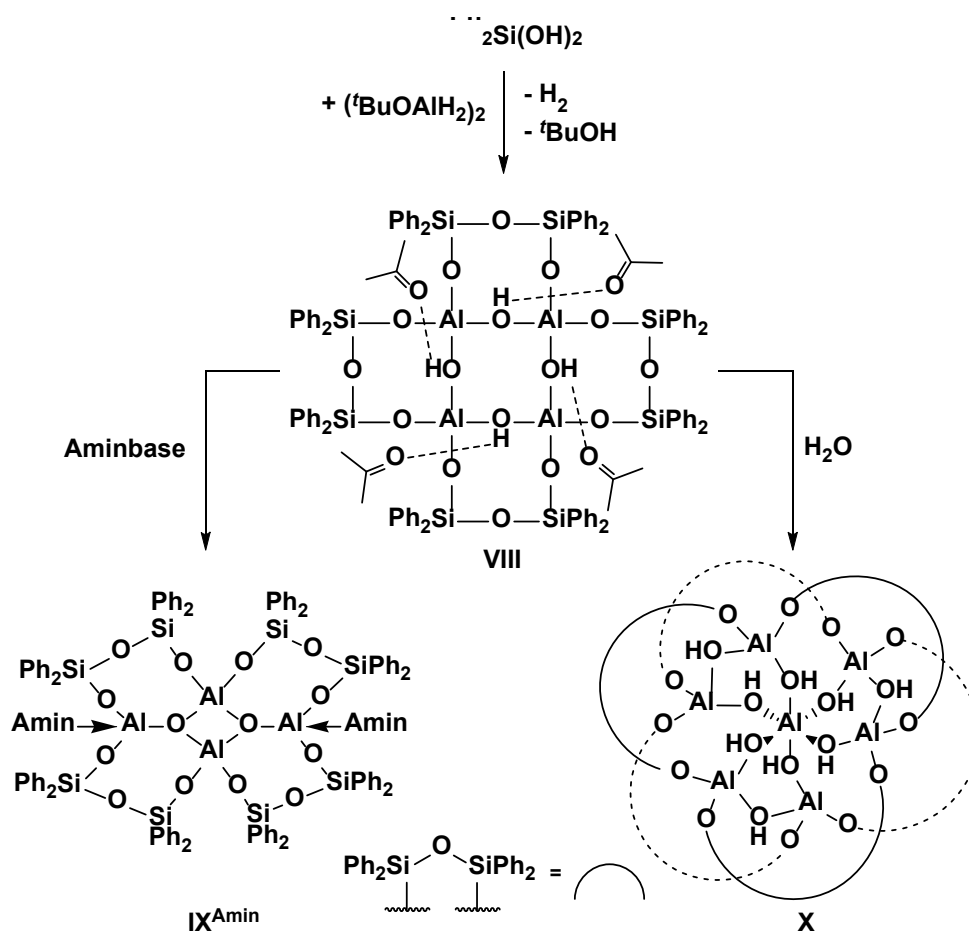
Silanols und die Bildung eines nicht näher identifizierten Gels beobachtet werden. DOMRACHEV *et al.* zeigten, dass die Thermolyse von  $\text{Al}(\text{OSi}(\text{OEt})_3)_3$  ebenfalls zur Bildung von Mullit führte. Wurde dagegen die Kaliumverbindung  $\text{K}[\text{Al}(\text{OSi}(\text{OEt})_3)_4]$  als Edukt benutzt, so erhielt man das Mineral Mikroklin, welches der Klasse der Feldspate angehört.<sup>[23d]</sup> Mullit und Mikroklin gehören dabei beide zur Gruppe der Inselsilikate. Wenn hydrolyse- und kondensationsstabile Substituenten am Siliciumatom gebunden vorliegen, kann die Wechselwirkung von Wasser mit den Aluminiumatomen im Zentrum der Cluster untersucht werden. So berichteten BARRON *et al.*, dass bei der Hydrolyse von  $\text{Al}(\text{OSiEt}_3)_3$  je nach Reaktionsbedingungen verschiedene Alumosilikate entstehen.<sup>[24]</sup> Von diesen konnte jedoch nur die Struktur einer Spezies eindeutig aufgeklärt werden, die des Clusters  $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSiEt}_3)_{14}]$  (VI). Dieser Cluster hat einen Kern von vier oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen (siehe Schema 4, blau markiert), welche ausschließlich von verbrückenden Hydroxygruppen umgeben sind. Den Kern umgebend befinden sich sechs tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome. Das Strukturmotiv der oktaedrisch koordinierten Aluminiumatome im Kern des Clusters kann in den Strukturen der Minerale Böhmit und Diaspor wiedergefunden werden (siehe Schema 4 unten).



**Schema 4:** Struktur des Clusters  $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSiEt}_3)_{14}]$  (VI), sowie Polyederdarstellung der Struktur der Minerale Böhmit und Diaspor.<sup>[24]</sup> Die Strukturen von Böhmit und Diaspor sind mit Erlaubnis bearbeitet und nachgedruckt aus Quelle 24. Copyright 1992 American Chemical Society.

VEITH *et al.* zeigten, dass durch die sterische Abschirmung der Liganden bei geringen Wassermengen sogar Verbindungen mit Löwenstein-verbotenen Strukturen stabilisiert werden konnten.<sup>[25]</sup> Bei Zugabe größerer Mengen an Wasser zersetzten sich diese jedoch. In einigen Fällen konnten Zwischenprodukte der Hydrolyse mit oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen nachgewiesen werden.

So wurde durch die aluminiumkatalysierte Kondensation von Diphenylsilandiol zu Tetraphenylsiloxandiol *in situ* je ein Molekül Wasser gebildet, welches anschließend zur Bildung des Clusters  $[\text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2)_4]$  (**VIII**) führte (siehe Schema 5 oben).

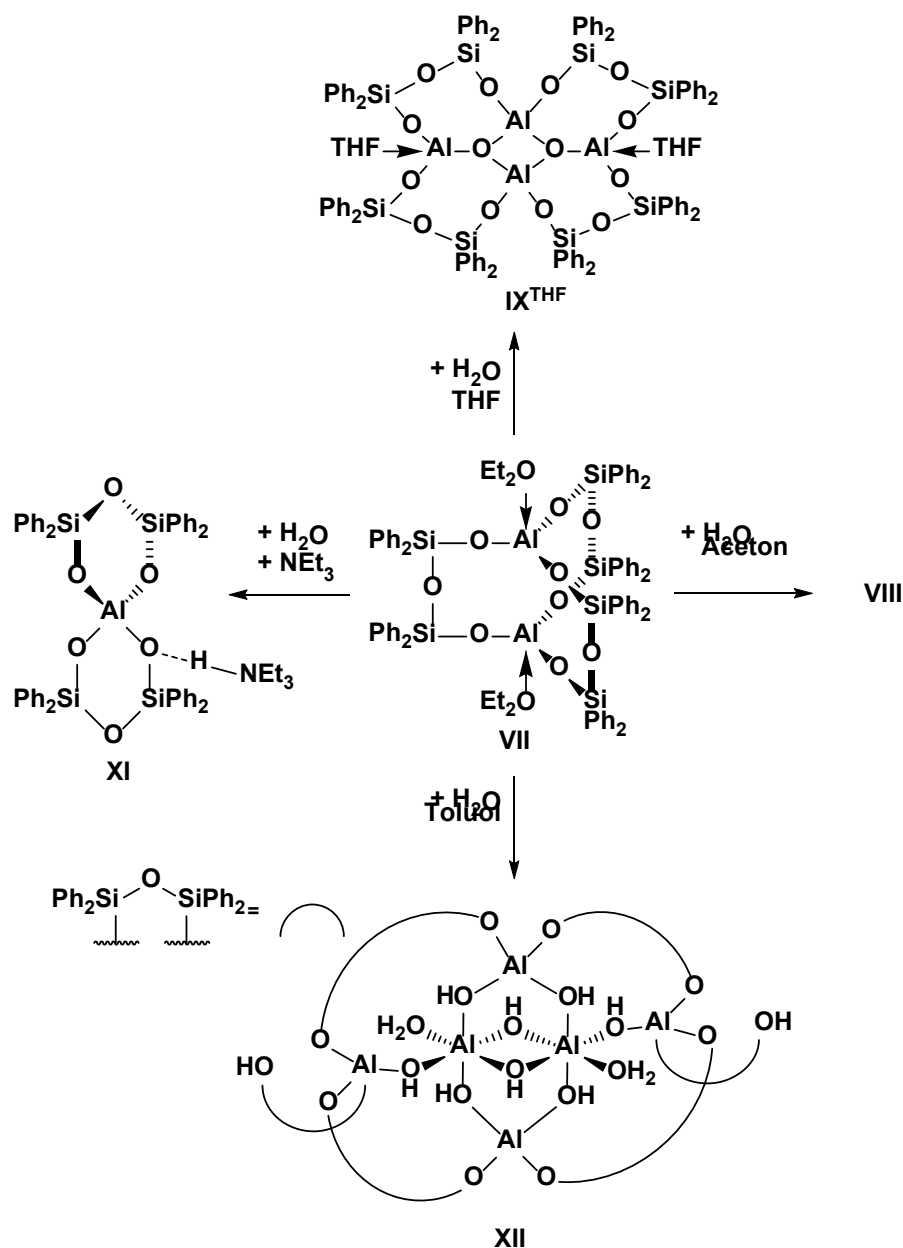


**Schema 5:** Herstellung der Alumosilikatcluster **VIII** – **X** durch Hydrolyse nach VEITH *et al.*<sup>[25]</sup>

Verbindung **VIII** besitzt einen Kern von vier hydroxyverbrückten Aluminiumatomen und verstößt damit gegen die Löwenstein-Regel. Dabei ist jedes Aluminiumatom zu seinem Nachbar auch mittels eines Siloxandiolatliganden verbunden. Die Hydroxygruppen waren in der Lage, Wasserstoffbrückenbindungen zu Ethern und kleinen Aminbasen auszubilden. Die Zugabe von sterisch anspruchsvolleren Aminbasen führte dagegen zur

Kondensation und Bildung des Clusters **IX<sup>Amin</sup>** und einer damit verbundenen Verkleinerung des inneren Aluminiumvierrings (siehe Schema 5 links). Die Zugabe eines Überschusses an Wasser führte zur Zersetzung des Clusters **VIII** unter Bildung von amorphen Rückständen. Wenn allerdings stöchiometrische Mengen Wasser zugegeben wurden, konnten Kristalle des Clusters  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSiPh}_2)_2\text{O})_6]$  (**X**) per Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden. Sowohl der Vierkerncluster **VIII**, als auch dessen Hydrolyseprodukt **X**, verstoßen gegen die Löwenstein-Regel. Wenn *tert*-Butoxyaluminiumdihydrid direkt mit Tetraphenylsiloxandiol umgesetzt wurde und wasserfreie Bedingungen vorlagen, entstand der bicyclische Cluster **VII**.

Die Struktur von **VII** besteht aus zwei Aluminiumatomen, welche durch drei Siloxandiolatliganden verbunden sind und jeweils durch ein Diethylethermolekül koordinativ abgesättigt werden (siehe Schema 6 mittig). Bei der Hydrolyse der Verbindung **VII** wurden unterschiedliche Produkte gebildet, je nachdem ob und welches donierende Lösungsmittel während der Reaktion eingesetzt wurde. Die Zugabe von Aceton bzw. THF führte zur Bildung der bereits besprochenen, ausschließlich tetraedrischen, Löwenstein-verbotenen Clustern **VIII** bzw. **IX<sup>THF</sup>** (siehe Schema 6 rechts bzw. oben). Bei der Hydrolyse in Toluol dagegen wurde der Cluster **XII** gebildet (siehe Schema 6 unten), welcher ein Zentrum aus zwei oktaedrisch koordinierten Aluminiumzentren enthält. Dieses Zentrum ist zu zwei Arten an tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen verbrückt. Bei Zugabe von Triethylamin wurde dagegen Verbindung **XI** erhalten, welche ein einzelnes Aluminiumatom, koordiniert von zwei Siloxandioliganden umfasst. Dabei ist das amingebundene Proton über eine Wasserstoffbrücke mit einem der aluminiumgebundenen Sauerstoffatome verbunden (siehe Schema 6 links).

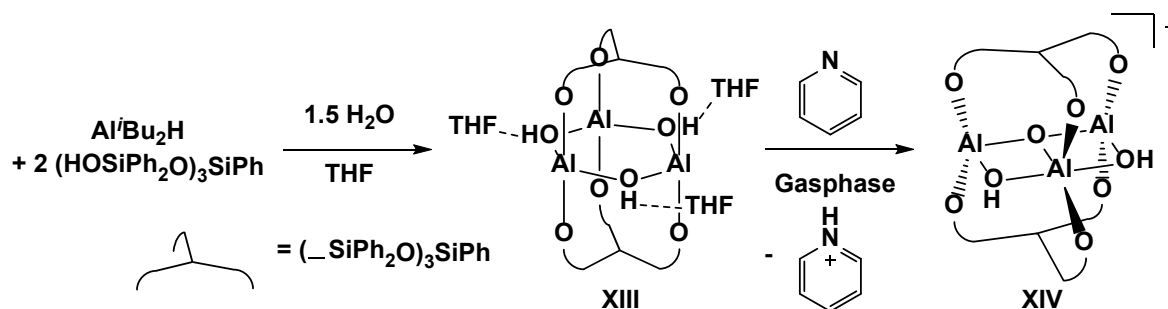


**Schema 6:** Die lösungsmittelabhängigen Produkte der wasserinduzierten Kondensationsreaktionen von  $(\text{Et}_2\text{O})\text{Al}((\text{OSiPh}_2)_2\text{O})_3\text{Al}(\text{OEt}_2)$  (VII) nach VEITH *et al.*<sup>[25]</sup>

In allen gerade beschriebenen Hydrolysereaktionen der Alumosilikatcluster wurde durch die Zugabe von Wasser bei Raumtemperatur mindestens eine Al–OSi-Bindung gebrochen. Im Gegensatz dazu sind die Sauerstoffbindungen zwischen Aluminium- und Siliciumatomen in Zeolithen stabil gegenüber Reaktionen mit Wasser. Ein Austausch mit isotopenmarkierten Wassermolekülen muss daher bei Temperaturen  $>100^\circ\text{C}$  durchgeführt werden, um akzeptable Versuchszeiten zu erhalten.<sup>[26]</sup>

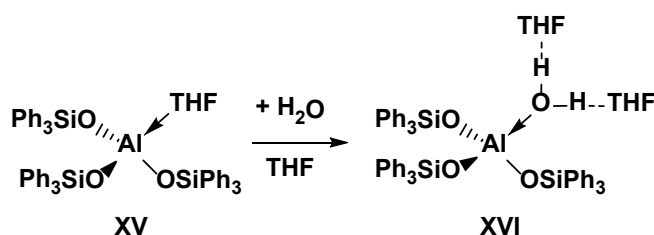
LIMBERG *et al.* haben den Cluster  $[\text{Al}_3(\text{OH})_3((\text{OSiPh}_2\text{O})_3\text{SiPh}_2)_2] \cdot 3\text{THF}$  (XIII) synthetisiert, welcher einen zentralen planaren  $\text{Al}_3(\text{OH})_3$ -Sechsring besitzt (siehe Schema 7).<sup>[27]</sup> Dieses Strukturmotiv im Kern des Clusters verstößt gegen die Löwenstein-Regel.

Wurde diese Verbindung in der Gasphase durch Pyridin deprotoniert, fand laut DFT-Rechnungen eine Umlagerung des Kerns statt und der anionische Cluster **XIV** wurde gebildet. Nach der Deprotonierung besteht der Kern des Anions **XIV** aus zwei kantenverknüpften  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Vierringen.<sup>[28]</sup> In Lösung wurde bei Zugabe von Pyridin die ursprüngliche Struktur von **XIII** nachgewiesen. In diesem Fall fand nur ein Austausch der THF-Moleküle durch Pyridin-Moleküle statt und es wurden keine Hinweise auf Umlagerungen gefunden.



**Schema 7:** Synthese und Deprotonierung von  $[\text{Al}_3(\text{OH})_3((\text{OSiPh}_2\text{O})_3\text{SiPh})_2] \cdot 3\text{THF}$  (**XIII**).<sup>[27-28]</sup>

Dass bei Wasserzugabe zu einem Alumosiloxan nicht immer die  $\text{Al}-\text{OSi}$ -Bindung gebrochen wird, konnten BARRON *et al.* anhand von Trisphenylsilanolaluminium (**XV**) zeigen.<sup>[29]</sup> Hierbei ist die freie Koordinationsstelle des Aluminiumatoms durch ein THF-Molekül abgesättigt. Bei Zugabe eines Äquivalents  $\text{H}_2\text{O}$  wurde das THF-Molekül verdrängt. Stattdessen wird nun das Wassermolekül vom Aluminiumatom koordiniert (siehe Schema 8). Die Struktur des Wasseraddukts **XVI** im Festkörper offenbarte, dass zusätzlich zwei THF-Moleküle eine Wasserstoffbrückenbindung zu den Wasserprotonen ausbilden. Die Ausbildung dieser Wechselwirkung ist vermutlich mit dafür verantwortlich, dass keine Hydrolyse stattfindet, da sie zur Stabilisierung des Wassermoleküls beiträgt.



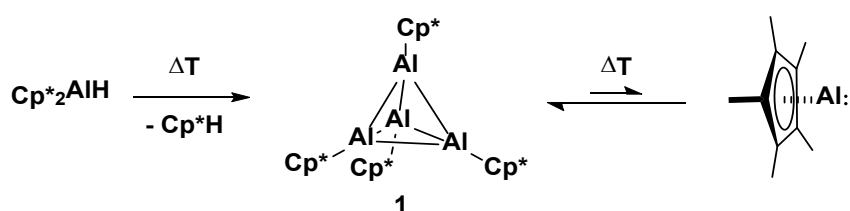
**Schema 8:** Verdrängung des THF-Liganden in  $(\text{THF})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3$  (**XV**) durch  $\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[29]</sup>



## 1.2 Subvalente Aluminiumverbindungen

Aluminium ist nicht nur in der Lage, im Oxidationszustand +III vorzuliegen, sondern bereits 1948 konnten KLEMM *et al.* nachweisen, dass es subvalente Aluminiumverbindungen gibt.<sup>[30]</sup> Allerdings gelang es erst in den letzten drei Jahrzehnten, Aluminium in den Oxidationsstufen +I und +II zu stabilisieren und dessen subvalente Chemie intensiver zu untersuchen. Dabei haben sich vor allem zwei Verbindungen aufgrund ihrer Stabilität und einfachen Handhabbarkeit als praktische Ausgangsverbindungen herausgestellt:  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und  $\text{NacNacAl}$  (**XVII**) ( $\text{NacNac} = \text{N,N-Bis(2,6-di-iso-propylphenyl)-}\beta\text{-diketiminat}$ ).

Erstmalig synthetisiert wurde  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) am Anfang der 90er Jahre von SCHNÖCKEL *et al.*<sup>[31]</sup> Dies geschah allerdings ausgehend von  $\text{AlCl} \cdot x \text{Et}_2\text{O}$ , welches in einem speziellen Ofen bei  $>1000^\circ\text{C}$  hergestellt werden muss. Bald danach veröffentlichten ROESKY *et al.* die zwar präparativ einfachere Synthese, die eine Reduzierung von  $(\text{Cp}^*\text{AlCl}_2)_2$  beinhaltet,<sup>[32]</sup> jedoch war in diesem Fall nur eine geringe Ausbeute von rund 20 % zu erreichen. Diese konnte auf bis zu 53 % gesteigert werden durch Verwendung von  $(\text{Cp}^*\text{AlI}_2)_2$  und einer Na/K-Legierung als Reduktionsmittel.<sup>[33]</sup> FISCHER *et al.* publizierten schließlich 2013 mit der thermischen Zersetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{AlH}$  eine präparativ einfache Methode, um  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit einer Ausbeute von bis zu 93 % herzustellen.<sup>[34]</sup> Dabei wird in der Hitze  $\text{Cp}^*\text{H}$  reaktiv eliminiert (siehe Schema 9), welches im Vakuum einfach entfernt werden kann.



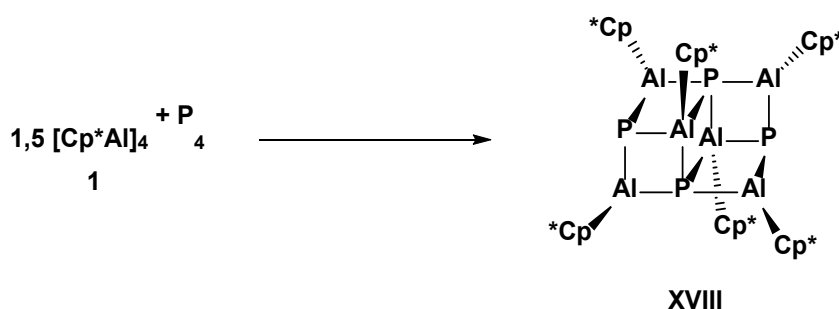
**Schema 9:** Synthese und thermisches Gleichgewicht von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**).<sup>[34]</sup>

$[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) zeichnet sich dadurch aus, dass es bei Raumtemperatur quasi vollständig als Tetramer vorliegt. Vor allem aufgrund der starken sterischen Abschirmung des inneren Aluminiumvierkerns ist es daher unerwartet unreaktiv für eine subvalente Aluminiumverbindung. So dauert es etwa 20 Minuten, bis sich die Farbe des gelben Tetramers an Luft verändert,<sup>[32]</sup> während das Tetramer mit dem sterisch weniger

anspruchsvollen Cp-Liganden sich bereits bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  zersetzt.<sup>[35]</sup> Wenn eine Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) über  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt wird, verschiebt sich das Gleichgewicht auf Seite des Monomers  $\text{Cp}^*\text{Al}$  (siehe Schema 9 rechts). Daher werden viele Reaktionen mit **1** in der Hitze durchgeführt.

Das subvalente Aluminiumatome auch weiterhin ihre Lewis-Azidität behalten ist daran zu sehen, dass z.B. die metastabilen subvalenten Halogenide  $\text{AlX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mittels Lewis-Basen stabilisiert werden können.<sup>[36]</sup> Dadurch, dass im Oxidationszustand +I das 3s Orbital des Aluminiumatoms besetzt ist, ist dieses aber auch selbst eine Lewis-Base. So ist es etwa möglich, Komplexe mit Übergangsmetallen zu bilden in denen das Monomer  $\text{Cp}^*\text{Al}$  als Ligand wirkt.<sup>[37]</sup> Außerdem können auch klassische Lewis-Säure-Base-Paare gebildet werden, zum Beispiel durch Zugabe von  $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , wodurch das gemischt valente Aluminiumdimer  $\text{Cp}^*\text{Al}^{\text{I}}-\text{Al}^{\text{III}}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  gebildet wird.<sup>[38]</sup>

Aluminium im Oxidationszustand +I ist ein starkes Reduktionsmittel, wodurch vorher unbekannte Reaktivitäten beobachtet wurden. Ein Beispiel ist die Reaktion mit weißem Phosphor, welche zur Bildung von  $[\text{P}_4(\text{AlCp}^*)_6]$  (**XVIII**) führte (siehe Schema 10).<sup>[39]</sup>

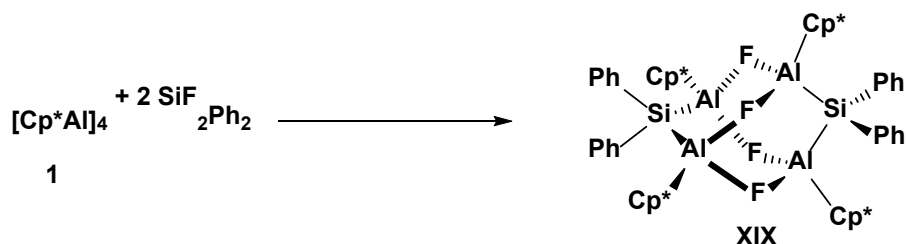


**Schema 10:** Synthese von  $[\text{P}_4(\text{AlCp}^*)_6]$  (**XVIII**).<sup>[39]</sup>

Das Besondere an Verbindung **XVIII** ist, dass die Struktur am besten als zwei flächenverknüpfte verzerrte  $\text{Al}_4\text{P}_4$ -Kuben beschrieben werden kann, wobei jedem Kubus ein Phosphoratom fehlt. Diese Struktur ist ein gutes Beispiel für die Fähigkeit des  $\text{Cp}^*$ -Liganden in mehreren Haptizitäten vorliegen zu können. Bei den vier Aluminiumatomen an den äußeren Ecken, welche nur zu zwei Phosphoratomen binden, nimmt der  $\text{Cp}^*$ -Ligand eine  $\eta^5$ -Koordination ein. Demgegenüber liegen die  $\text{Cp}^*$ -Liganden der mittleren beiden Aluminiumatome in einer  $\eta^1$ -Koordination vor.

$[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) ist sogar reaktiv genug, um die thermodynamisch sehr stabile Si-F-Bindung aufzubrechen. ROESKY *et al.* konnten zeigen, dass bei der Reaktion von **1** mit  $\text{SiF}_2\text{Ph}_2$  der

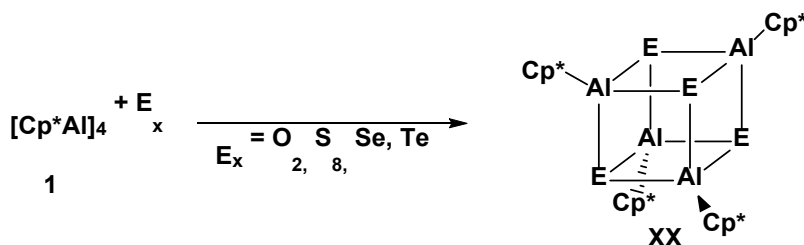
Cluster  $[(\text{Cp}^*\text{AlF})_2\text{SiPh}_2]_2$  (**XIX**) gebildet wurde. Dieser weist Al–Si-Bindungen und Al–F-Bindungen auf (siehe Schema 11).<sup>[40]</sup>



Schema 11: Synthese von  $[(\text{Cp}^*\text{AlF})_2\text{SiPh}_2]_2$  (**XIX**).<sup>[40]</sup>

Dabei fand jeweils eine oxidative Addition der Si–F Bindung an einem  $\text{Cp}^*\text{Al}$  Monomer statt, gefolgt von einer Dimerisierung. Somit liegen sowohl die Silicium- als auch die Aluminiumatome in **XIX** vierfach koordiniert vor.

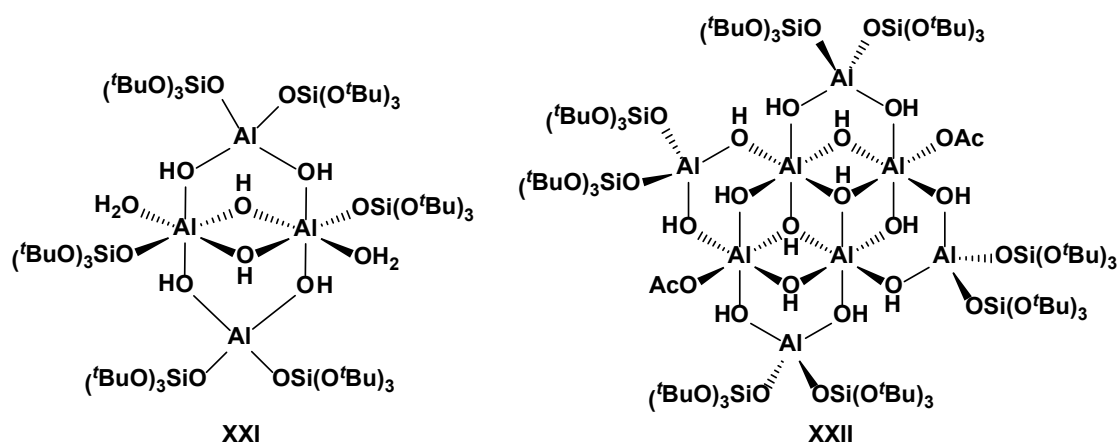
ROESKY *et al.* beschrieben auch die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit den Chalkogenen Selen und Tellur bereits sehr früh,<sup>[32]</sup> doch es dauerte mehr als 20 Jahre bis auch die Produkte der leichteren Homologen Sauerstoff und Schwefel im hiesigen Arbeitskreis BRAUN dargestellt und charakterisiert wurden (siehe Schema 12).<sup>[41]</sup>



Schema 12: Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit Chalkogenen.<sup>[32,41]</sup>

Allen vier Strukturen (**XX<sup>O</sup>**, **XX<sup>S</sup>**, **XX<sup>Se</sup>**, **XX<sup>Te</sup>**) ist gemeinsam, dass sie einen verzerrten  $[\text{Cp}^*\text{AlE}]_4$  Heterocubankäfig ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) ausbilden. Es war zwar nicht möglich, von **XX<sup>O</sup>** und **XX<sup>S</sup>** geeignete Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse zu erhalten, jedoch zeigten die gemessenen Massenspektren die erwarteten Signale für die jeweilige Heterocubanstruktur. Diese Strukturen wurde dann durch DFT-Berechnungen bestätigt, welche ihrerseits durch eine gute Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten IR-Absorptions- und NMR-Daten verifiziert wurden. Die  $\text{Cp}^*$ -Liganden des Clusters  $[\text{Cp}^*\text{AlO}]_4$  (**XX<sup>O</sup>**) konnten durch die Zugabe von  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  substituiert

werden und dadurch wurde der Cluster  $[(^t\text{BuO})_3\text{SiOAlO}]_4$  erhalten. Zugabe von Wasser zu  $[\text{Cp}^*\text{AlO}]_4$  (**XX<sup>0</sup>**) führte nur zur Bildung eines farblosen, amorphen Niederschlags. Bei Zugabe von Wasser zu  $[(^t\text{BuO})_3\text{SiOAlO}]_4$  konnten jedoch Kristalle von  $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OSiO}^t\text{Bu}_3)_6]$  (**XXI**) erhalten werden, während bei zusätzlicher Gegenwart von Essigsäure der Cluster  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{OAc})_2(\text{OSiO}^t\text{Bu}_3)_8]$  (**XXII**) kristallisierte (siehe Schema 13).



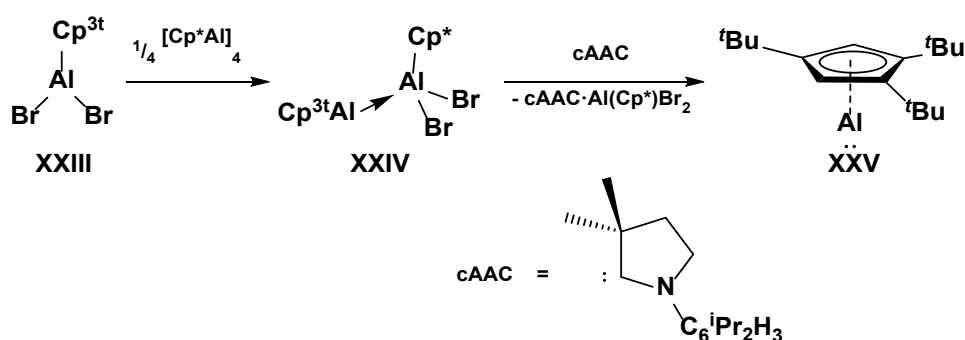
**Schema 13:** Strukturformeln von  $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_2(\text{OSiO}^t\text{Bu}_3)_6]$  (**XXI**) (links) und  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{OAc})_2(\text{OSiO}^t\text{Bu}_3)_8]$  (**XXII**) (rechts).<sup>[41]</sup>

Die Struktur des Clusters **XXI** ist sehr ähnlich zu dem von VEITH *et al.* erhaltenen Cluster  $[\text{Al}_6(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_2((\text{OSiPh}_2)_2\text{O})_4(\text{OSiPh}_2\text{OSiPh}_2\text{OH})_2]$  (**XII**) (vgl. Schema 6 unten), während die Verbindung **XXII** das gleiche Grundgerüst aufweist wie der von BARRON *et al.* dargestellte Cluster  $[\text{Al}_{10}(\text{OH})_{16}(\text{OSiEt}_3)_{14}]$  (**VI**) (vgl. Schema 4). Allen vier ist gemein, dass sie kantenverknüpfte  $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder besitzen, welche umgeben werden durch tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome. Das Strukturmotiv der kantenverknüpften  $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder aus den Mineralen Boehmit und Diaspor ist somit auch in den Clustern **XXI** und **XXII** wiederzufinden.

Eine tetramere Struktur analog zu  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) konnte auch durch andere sterisch anspruchsvolle Liganden stabilisiert werden, etwa durch Verwendung des Supersilyl- $(\text{Si}^t\text{Bu}_3)^{[42]}$  oder Neopentenylligandens  $(\text{CH}_2^t\text{Bu})$ .<sup>[43]</sup> Im Falle des Supersilylligandens ist es ebenfalls gelungen, mittels Umsetzung mit  $\text{O}_2$  bzw. Se die heterocubanartigen Cluster  $[\text{Bu}_3\text{SiAlO}]_4$  und  $[\text{Bu}_3\text{SiAlSe}]_4$  zu erzeugen, in Analogie zu den Verbindungen **XX<sup>Se</sup>** und **XX<sup>Te</sup>**.<sup>[44]</sup>

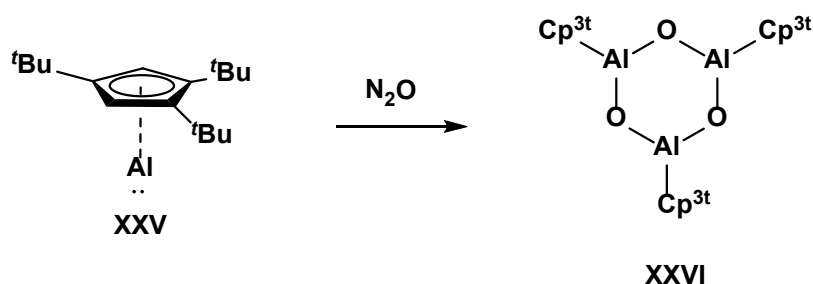
Die Versuche, den sterischen Anspruch des Cp-Ligandens zu variieren und dadurch subvalente Aluminiumspezies unterschiedlicher Reaktivität zu erzeugen, waren nur zum Teil erfolgreich.<sup>[35,45]</sup> Auch wenn es gelang, neue  $\text{Cp}^R$ -Liganden zu synthetisieren und

sogar deren subvalente Aluminiumverbindungen zu generieren, so konnten diese meist nur in Lösung untersucht und nicht isoliert werden. Dabei stellte sich heraus, dass mit steigendem sterischen Anspruch der  $\text{Cp}^{\text{R}}$ -Liganden das Gleichgewicht in Lösung von der tetraedrischen hin zur monomeren Form verschoben wurde. Die damit verbundene erhöhte Reaktivität bedeutete aber auch gleichzeitig, dass die entsprechende Spezies weniger stabilisiert vorlag und daher schneller zerfiel. Jüngst gelang BRAUNSCHWEIG *et al.* die Synthese und Isolierung der monomeren Verbindung  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}$  (**XXV**) ( $\text{Cp}^{3\text{t}}$  = 1,2,4-Tris-*tert*-butylcyclopentadienyl).<sup>[46]</sup> Dies war nur durch eine neuartige Syntheseroute möglich (siehe Schema 14), da die weiter oben beschriebenen Methoden zur Synthese von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) nicht erfolgreich waren. Durch die Reaktion von  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{AlBr}_2$  (**XXIII**) mit  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) fand ein Transfer der Bromidsubstituenten auf das sterisch weniger anspruchsvolle  $\text{Cp}^*\text{Al}$ -Fragment statt und das heterovalente Aluminiumdimer  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}^{\text{I}}\text{--Al}^{\text{III}}(\text{Cp}^*)\text{Br}_2$  (**XXIV**) wurde gebildet. Wird zu dem Lewis-Säure-Base-Paar **XXIV** nun ein Äquivalent einer ausreichend starken Lewis-Base, wie einem Phosphan oder einem Carben, gegeben, verdrängt diese  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}$  (**XXV**) als Donor, welches anschließend isoliert werden kann.



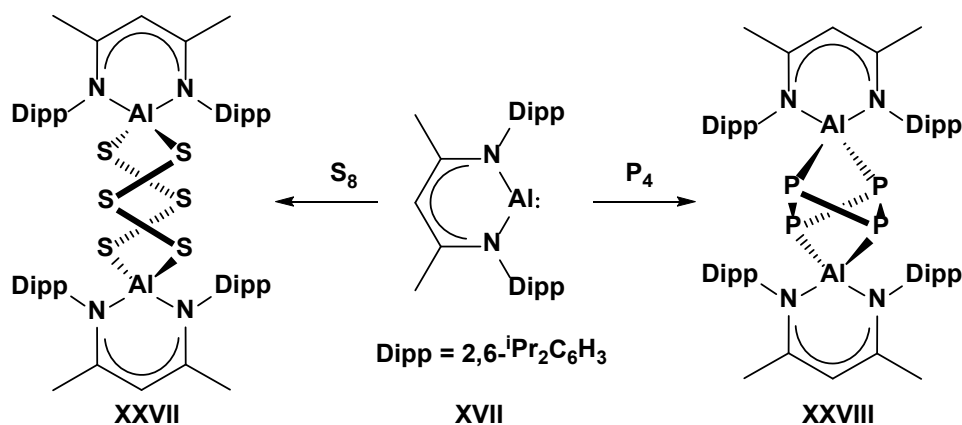
**Schema 14:** Neuer Syntheseweg zur Herstellung von  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}$  (**XXV**) und dessen Umsetzung mit  $\text{N}_2\text{O}$ .<sup>[46]</sup>

Der sterische Anspruch des Liganden ist auch daran zu erkennen, dass  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}$  bei der Umsetzung mit dem Oxygenierungsmittel  $\text{N}_2\text{O}$  nicht eine Heterocubanstruktur, wie bei **XX**, ausbildet, sondern  $(\text{Cp}^{3\text{t}}\text{AlO})_3$  (**XXVI**) gebildet wird (siehe Schema 15). Der Sechsring von **XXVI** ist dabei fast vollständig planar und setzt sich aus alternierenden  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}/\text{O}$ -Einheiten zusammen.<sup>[46]</sup> Weiterhin gelang es durch die Verwendung von  $\text{Cp}^{3\text{t}}\text{Al}$  (**XXV**) das erste Mal, eine Verbindung mit partiellen  $\text{Al}=\text{B}$ -Doppelbindungscharakter zu synthetisieren.<sup>[47]</sup>



**Schema 15:** Reaktion von  $\text{Cp}^{3t}\text{Al}$  (**XXV**) mit  $\text{N}_2\text{O}$ .<sup>[46]</sup>

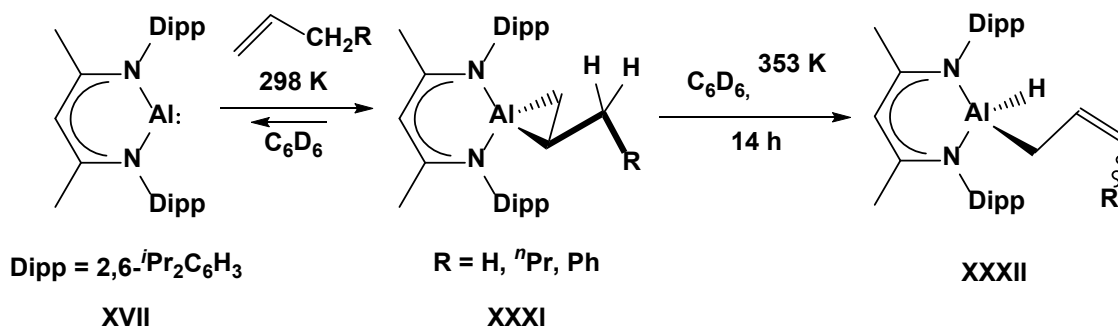
Im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Gleichgewicht zwischen Tetramer und Monomer bei  $[\text{Cp}^R\text{Al}]_x$  Spezies liegt die subvalente Verbindung  $\text{NacNacAl}$  (**XVII**) ( $\text{NacNac} = \text{N,N-Bis(2,6-di-}i\text{iso-propylphenyl)-}\beta\text{-diketiminat}$ ) immer monomer vor. Das Aluminiumatom wird dabei allein durch die beiden Stickstoffatome koordiniert. Es findet keine Wechselwirkung mit den Phenylringen oder deren *iso*-Propylgruppen statt. Daher war  $\text{NacNacAl}$  (**XVII**), im Jahr 2000 von ROESKY *et al.* publiziert, die erste zweifach koordinierte Aluminiumverbindung.<sup>[48]</sup> Aufgrund des Chelatligandens und der größeren sterischen Abschirmung zeigt **XVII** eine andere Reaktivität als  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**), bzw. dessen monomerer Form.<sup>[49]</sup> Da der  $\text{NacNac}$ -Ligand bereits zwei Koordinationsstellen besetzt und auch als Lewis-Base das Aluminiumatom stabilisiert, wird bei der Reaktion von  $\text{NacNacAl}$  (**XVII**) mit weißem Phosphor die tetraedrische Struktur nicht vollständig aufgebrochen wie bei  $[\text{P}_4(\text{AlCp}^*)_6]$  (**XVIII**) (vgl. Schema 10). Stattdessen findet eine Insertion von zwei Aluminylenen in zwei P–P-Bindungen statt, und es entsteht  $(\text{NacNacAl})_2\text{P}_4$  (**XXVIII**). Diese Verbindung enthält ein leicht gefaltetes  $\text{P}_4$ -Viereck im Zentrum (siehe Schema 16 rechts). Ein ähnliches Verhalten ist auch bei der Reaktion von **XVII** mit  $\text{S}_8$  zu beobachten (siehe Schema 16 links). Auch hier findet keine vollständige Fragmentierung des  $\text{S}_8$ -Moleküls statt, sondern es wird  $(\text{NacNacAl})_2(\text{S}_3)_2$  (**XXVII**) gebildet. Im Achtring von **XXVII** verbrücken zwei  $\text{S}_3$ -Fragmente zwei  $\text{NacNacAl}$  Einheiten. Es wurden formal also zwei gegenüberliegende Schwefelatome im  $\text{S}_8$ -Ring ausgetauscht. Im Gegensatz zu diesem liegt in **XXVII** jedoch eine gestaffelte Konformation im Ring vor, statt der ekliptischen Konformation im elementaren Schwefel.



Schema 16: Reaktion von NacNacAl (**XVII**) mit S<sub>8</sub> (links) und P<sub>4</sub> (rechts).<sup>[49b]</sup>

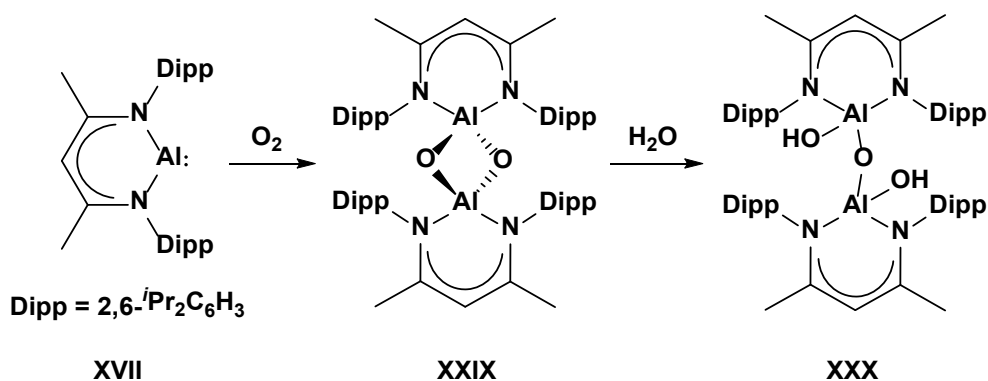
Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass NacNacAl (**XVII**) nicht nur eine Reihe von Element–Wasserstoff-Bindungen spalten kann,<sup>[50]</sup> sondern auch als Ligand an einem Pd-Zentrum koordinieren kann<sup>[51]</sup> und in der Lage ist, C–F-Bindungen (sp<sup>2</sup> oder sp<sup>3</sup>) zu aktivieren.<sup>[52]</sup>

CRIMMIN *et al.* zeigten, dass sogar eine reversible Bindung von Alkenen an das subvalente Aluminiumzentrum in NacNacAl (**XVII**) möglich ist (siehe Schema 17).<sup>[53]</sup> Das Gleichgewicht zwischen Additionsprodukt und Edukten kann dabei durch die Temperatur beeinflusst werden, auch wenn es nicht gelang, das Gleichgewicht der Reaktion vollständig auf Seiten der Edukte zu verschieben. Nichtsdestotrotz stellt die Reversibilität der Alkenaddition ein bisher einmaliges Phänomen dar, bei dem die subvalente Aluminium(I)-Spezies ohne Zwischenschritt wieder aus dem Aluminium(III)-Produkt **XXXI** zurück gebildet werden kann. Wenn die Additionsprodukte jedoch zu lange erhitzt werden, findet je nach Olefin eine irreversible C–H-Aktivierung oder Dimerisierung statt. Die C–H-Aktivierung kann nur stattfinden, wenn Wasserstoffatome am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom gebunden sind. Bei der Reaktion von [Cp\*Al]<sub>4</sub> (**1**) mit einem Olefin wurde nur die Dimerisierung beobachtet.<sup>[54]</sup>



**Schema 17:** Reversible Alkenaddition an NacNacAl (**XVII**) und C-H-Aktivierung der Additionsprodukte **XXXI** in der Hitze.<sup>[53]</sup>

Auch die Reaktion von  $\text{NaCNacAl}$  (**XXVII**) mit  $\text{O}_2$  führte zur Ausbildung eines anderen Strukturmotiv als es bei  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) beobachtet wurde (siehe Schema 18).<sup>[55]</sup> Das entstandene Oxygenierungsprodukt  $(\text{NaCNacAlO})_2$  (**XXIX**) besitzt einen quadratischen  $\text{Al}_2\text{O}_2$  Kern. Dieser kann als eine Seitenfläche des Heterocubans  $[\text{RAlO}]_4$  (**XX<sup>0</sup>**) angesehen werden. Bei Zugabe von einem Äquivalent  $\text{H}_2\text{O}$  findet eine Öffnung des zentralen Ringes statt und das Alumoxandiol  $(\text{NaCNacAl}(\text{OH}))_2\text{O}$  (**XXX**) wird erhalten. **XXX** kann auch alternativ über die Hydrolyse von  $\text{NaCNacAlI}_2$  hergestellt werden.<sup>[56]</sup> Durch den großen sterischen Anspruch des Ligandens konnte eine weitere Aggregation von **XXX** verhindert werden. Somit sind terminale Hydroxygruppen am Aluminium gebunden, was nur sehr selten beobachtet wurde.



**Schema 18:** Reaktion von NacNacAl (**XVII**) mit O<sub>2</sub> und anschließender Hydrolyse.<sup>[55]</sup>

Im Gegensatz zu NaCNacAl (**XVII**) wurden für [Cp\*Al]<sub>4</sub> (**1**) bisher in der Literatur keine Umsetzungen mit Verbindungen beschrieben, welche Hydroxygruppen enthalten.



## 1.3 Zielstellung

Die Identifizierung von reaktiven Zentren in heterogenen Katalysatoren wie Zeolithen ist kompliziert, da deren genaue Struktur in den meisten Fällen nicht bekannt ist. Es wird angenommen, dass es sich bei ihnen oft um Defektstrukturen im Gitter handelt. Dies können gespannte Systeme oder auch Löwenstein-verbotene Struktur motive sein. Die Synthese und Charakterisierung von Modellverbindungen ist daher ein wichtiger Beitrag in diesem Bereich. Die Bildungsmechanismen von Alumosilikaten sind ebenso nur fragmentarisch aufgeklärt. Auch in diesem Fall können Modellverbindungen weiterhelfen, sofern deren Bildung mittels geeigneter Analysemethoden beobachtet werden kann. Daher lag der Fokus dieser Arbeit auf der Synthese von Clusterverbindungen mit Al–O–Si-Struktur motiven und Studien zur Reaktivität gegenüber Wasser.

Zu diesem Zweck sollte einerseits die Hydrolyse und anschließende Kondensation von hochreaktiven Aluminiumorganylverbindungen untersucht werden. Andererseits sollte ermittelt werden, wie die subvalente Aluminiumverbindung  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  mit verschiedenen Silanolen reagiert, speziell auch in Gegenwart von Lewis- oder Brønsted-Basen. Die so erhaltenen Alumosiloxane sollten dann wiederum selbst hinsichtlich ihrer Hydrolyse reaktivität hin untersucht werden und der Einfluss externer Faktoren wie z.B. des pH-Werts ermittelt werden.

Die Röntgenkristallographie an geeigneten Einkristallen nimmt bei der Identifizierung eventuell entstehender Cluster dabei eine besondere Rolle ein. Denn durch die Verwendung von spektroskopischen Analysemethoden allein ist es in den meisten Fällen nicht möglich, die Konnektivitäten und Strukturen solcher Verbindungen zu ermitteln. Wenn möglich, soll die Bildung der Cluster mittels geeigneter Methoden, wie zum Beispiel Massenspektrometrie nachverfolgt werden, um Erkenntnisse über deren Bildungsprozess zu erhalten.

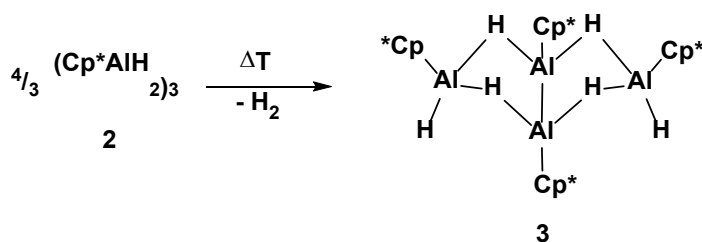
## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Synthese neuer Aluminiumorganylverbindungen

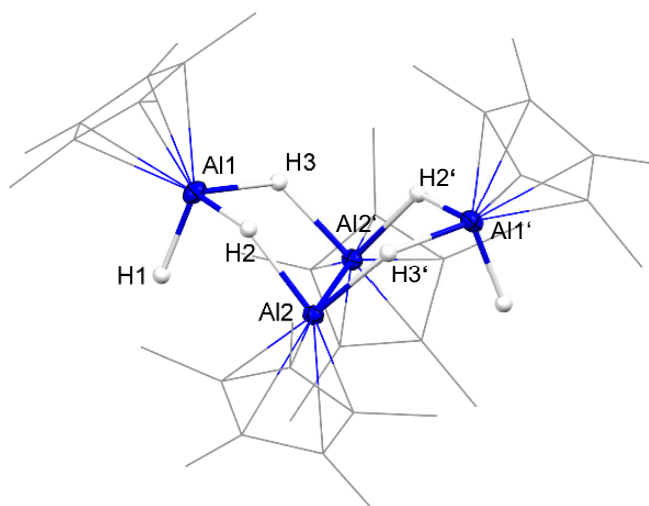
Um die gewünschten Al–O–Si-Einheiten herzustellen, bedarf es reaktiver Aluminiumorganylverbindungen als Edukte. Dafür wurden neben bekannter Ausgangsstoffe wie etwa  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) oder  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**) auch bisher unbekannte Verbindungen erstmalig synthetisiert. Deren Synthesen werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

#### 2.1.1 $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$ (**3**) als Zwischenstufe der Zersetzung von $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$ (**2**)

Eine Umsetzung von „ $\text{AlClH}_2$ “ mit  $\text{KCp}^*$  ergab neben dem erwarteten Produkt  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**) auch die bisher unbekannte Verbindung  $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$  (**3**). Diese konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse identifiziert werden und hat die in Abbildung 2 dargestellte Struktur. Das Bemerkenswerte an der Struktur von  $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$  (**3**) ist, dass es eine gemischt valente Aluminiumverbindung ist und sie eine mögliche Zwischenstufe der thermischen Zersetzung von  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**) darstellt. In der Literatur ist beschrieben, dass in Benzen gelöstes **2** sich bei 70 °C zu elementarem Aluminium,  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{H}_2$  zersetzt.<sup>[34]</sup> Vermutlich wurde die Reaktionslösung während der Synthese leicht erhöhten Temperaturen ausgesetzt, wodurch die subvalente Verbindung **3** durch Eliminierung von einem Äquivalent Wasserstoff aus  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**) gebildet wurde, wie in Schema 19 dargestellt ist.



**Schema 19:** Wahrscheinlicher Synthesepfad von  $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$  (**3**).



**Abbildung 2:** Struktur im Festkörper von  $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$  (**3**) wobei die Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt sind. Der Übersichtlichkeit halber wurden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome nicht und die Kohlenstoffatome als Drahtgitter abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Al1–H1: 1.59(3); Al1–H2: 1.66(3); Al1–H3: 1.73(3); Al2–H2: 1.82(3); Al2–H3: 1.81(3); Al2–Al2': 2.5696(13); H3–Al1–H2: 90.7(13); H2–Al2–H3: 85.9(13).

Es handelt sich bei dem Alan  $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$  (**3**) um eine gemischt valente Aluminiumverbindung, da entweder die beiden zentralen Aluminiumatome formal im Oxidationszustand +II vorliegen oder eines der beiden Atome die formale Oxidationsstufe +I und das andere +III besitzt. Die Aluminiumatome Al1 & Al1' sind dagegen dreiwertige Aluminiumatome. Die äußeren beiden Aluminiumatome besitzen das gleiche Strukturmotiv ( $\text{Al}^{\text{III}}$  mit  $\text{Cp}^*$  Ligand, zwei verbrückenden und einem terminalen Hydridoliganden) wie die Aluminiumeinheiten in der trimeren Ausgangsverbindung  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**). Mittig durch die Bindung Al2–Al2' und die Achse zwischen Al1...Al1' verläuft senkrecht zu den beiden Geraden eine zweizählige Drehachse. Alle Aluminiumatome besitzen eine verzerrt tetraedrische Geometrie, wobei die Struktur der zentralen  $(\text{AlH}_2)_2$ -Einheit ähnlich zu einer Cubanstruktur ist, bei der zwei benachbarte Ecken fehlen. Die entsprechenden Torsionswinkel H3–Al2–Al2'–H3' und H2–Al2–Al2'–H2' liegen sehr nahe 90° bzw. 0°. Die Länge der Al–Al Bindung liegt mit 2.5695(9) Å im typischen Bereich für zweiwertige Aluminiumbindungen.<sup>[57]</sup> Die Bindungslänge von Al1 zum terminalen Wasserstoffatom H1 ist mit 1.59(3) Å eine der längeren Bindungen dieser Art,\* während die Bindungen von Al1 zu den verbrückenden

\* Median (terminales Al–H) = 1.526 Å, 75 % sind < 1.567 Å laut 1206 Bindungen / 554 Strukturen; CSD Version 5.40 (November 2018).

Wasserstoffatomen H2 (1.66(3) Å) und H3 (1.73(3) Å) im üblichen Bereich für  $\mu_2$ -verbrückende Wasserstoff–Aluminium-Bindungen liegen.\* Die Längen der Al2–H2 (1.82(3) Å) und Al2–H3' (1.81(3) Å) Bindungen sind dagegen größer als diese.

Die Cp\*-Liganden sind in einer  $\eta^5$ -Koordination an den Aluminiumatomen gebunden und weisen in beiden Bindungssituationen einen ähnlichen Abstand (Al2: 1.942 Å bzw. Al1: 1.954 Å) vom Aluminiumatom zum Mittelpunkt des Ringes auf. Dieser Abstand ist etwas länger als üblich für  $\eta^5$ -gebundene Cp\*-Liganden am Aluminiumatom.† Die Haptizität des Liganden wird durch die ähnlichen Bindungsabstände (1.393(4) – 1.427(4) Å) innerhalb der Ringe bestätigt.

Es wurden auch in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gelöste Kristalle von Cp\*<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (**3**) NMR-spektroskopisch untersucht. Im <sup>1</sup>H-NMR- & <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrum wurden dabei die Signale von (Cp\*AlH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**2**), [Cp\*Al]<sub>4</sub> (**1**) und H<sub>2</sub> beobachtet. Es ist anzunehmen, dass die beobachtete Struktur im Festkörper von **3** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>-Lösung nicht stabil ist und in die genannten Verbindungen zerfällt.

Trotz mehreren Versuchen gelang es nicht, die Bildung von Cp\*<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (**3**) zu reproduzieren. Eine unabhängige Synthese ausgehend von (Cp\*AlH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**2**) und [Cp\*Al]<sub>4</sub> (**1**) führte ebenso wenig zum Erfolg. Bei Raumtemperatur liegt [Cp\*Al]<sub>4</sub> (**1**) in seiner unreaktiven tetraedrischen Form vor<sup>[58]</sup> und es wurde keine Reaktion beobachtet. Wenn die Reaktionslösung dagegen auf 80 °C erhitzt wurde, zersetzte sich (Cp\*AlH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (**2**), ebenso wie eventuell entstandenes Cp\*<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (**3**). In diesen Fällen konnte nur die Bildung von elementarem Aluminium, Cp\*H und Wasserstoff beobachtet werden.

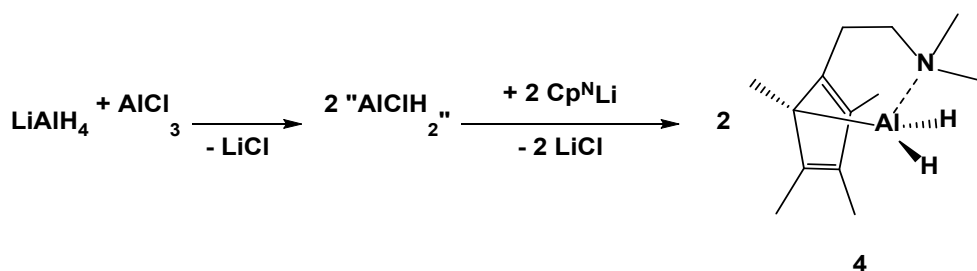
### 2.1.2 Cp<sup>N</sup>AlH<sub>2</sub> (**4**)

Die Reaktion von „AlClH<sub>2</sub>“ mit LiCp<sup>N</sup> (Cp<sup>N</sup> = 1-[2-(Dimethylamino)ethyl]-2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl) führt zur Bildung von Cp<sup>N</sup>AlH<sub>2</sub> (**4**) (siehe Schema 20).

---

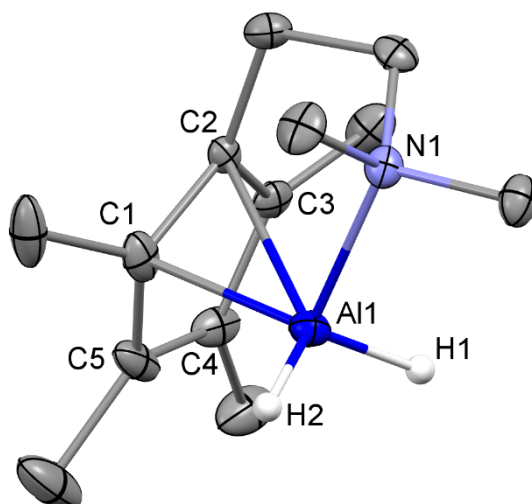
\* Median (verbrückendes Al–H) = 1.704 Å, 75 % sind < 1.737 Å laut 132 Bindungen / 98 Strukturen; ebenda

† Median (Al··· $\eta^5$ Cp\*Ebene) = 1.916 Å, 75 % sind < 1.948 Å laut 192 Abständen / 80 Strukturen; ebenda



**Schema 20:** Synthese von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**).

Aus einer gesättigten Diethyletherlösung von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**) sind bei der Lagerung bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  farblose Kristalle ausgefallen, die geeignet für die Röntgenkristallstrukturanalyse waren. Die dadurch erhaltene Struktur ist in Abbildung 3 dargestellt.

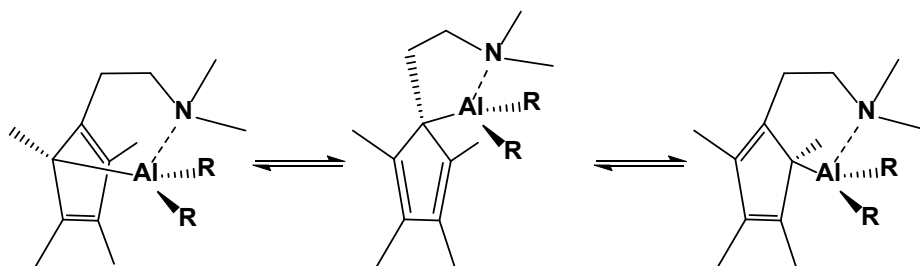


**Abbildung 3:** Struktur im Festkörper von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**), wobei die Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt sind. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Al1–H1: 1.45(3); Al1–H2: 1.43(3); Al1–C1: 2.073(3); Al1–C2: 2.468(3); Al1–N1: 2.035(2); C1–C2: 1.452(4); C2–C3: 1.391(4); C3–C4: 1.429(4); C4–C5: 1.373(5); C5–C1: 1.450(4); H1–Al1–H2: 121.2(17); C1–Al1–N1: 103.28(11); Nichtgebundener Abstand: Al1···C5: 2.617(3).

Das zentrale Aluminiumatom kann am ehesten als verzerrt tetraedrisch koordiniert beschrieben werden, auch wenn der Abstand Al1–C2 signifikant kürzer als Al1–C5 ist (2.468(3) vs. 2.617(3) Å). Die Ursache für die Verkürzung liegt in der Koordination des Stickstoffatoms, da durch die Ringspannung des Metallacyclopiperidinringes das Aluminiumatom etwas zu dieser Seite verschoben vorliegt. Ähnliches ist bereits bei den

Strukturen von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) und  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlMe}_2$  beobachtet worden.<sup>[59]</sup> Genauso wie bei diesen beiden Verbindungen liegt auch bei  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**) im Festkörper fast vollständig eine  $\eta^1$ -Koordination des Cyclopentadienylrings vor (mit partiellem Anteil einer  $\eta^2$ -Koordination zwischen C1–C2). Daraus folgend werden unterschiedliche Bindungslängen im Cp-Ring und ein Abstehen der an C1 gebundenen Methylgruppe von der Cp-Ebene beobachtet, wie es auch bereits für  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) und  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlMe}_2$  beschrieben wurde.<sup>[59]</sup>

Der im Vergleich zum  $\text{Cp}^*$ -Liganden zusätzliche Seitenarm mit Amidonorfunktion in Verbindung **4** ist dafür verantwortlich, dass die Koordinationssphäre des Aluminiumatoms nicht durch Oligomerisierung abgesättigt wird, sondern das Alan **4** stattdessen als Monomer vorliegt. Dies ist sowohl im Festkörper (siehe Abbildung 3), als auch in Lösung zu beobachten. Für  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**) berichteten FISCHER *et al.*, dass es im Festkörper eine wasserstoffverbrückte Trimerstruktur ausbildet.<sup>[34]</sup> Auf die Strukturen in Lösung kann durch die chemischen Verschiebungen im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum geschlossen werden. Für  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**) wurde ein breites Signal bei etwa  $\delta = 122$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 1200$  Hz) gemessen, während  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**) eine chemische Verschiebung von rund  $\delta = -20$  ppm aufwies. Eine ähnlich starke Tieffeldverschiebung wurde bei der Zugabe von verschiedenen Lewisbasen L zu dem Dimer  $(\text{Cp}^*\text{AlBr}_2)_2$  beobachtet, welches dann als entsprechendes Monomer  $\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Br})_2\text{L}$  vorlag.<sup>[57c]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**) sind zwei Triplets für die Protonen der Ethenbrücke und drei Singulets für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen zu sehen, wie es auch bereits für  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) und  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlMe}_2$  beobachtet wurde.<sup>[59]</sup> Bei diesen beiden Verbindungen konnten selbst bei tiefen Temperaturen nur gemittelte Signale für die Methylgruppen detektiert werden. Daher wurde ein sehr schnell ablaufender „Scheibenwischer“-Prozess vorgeschlagen, der zu der magnetischen Äquivalenz der Kerne führt. Ein vergleichbarer Prozess tritt wahrscheinlich auch bei Verbindung **4** auf (siehe Schema 21).

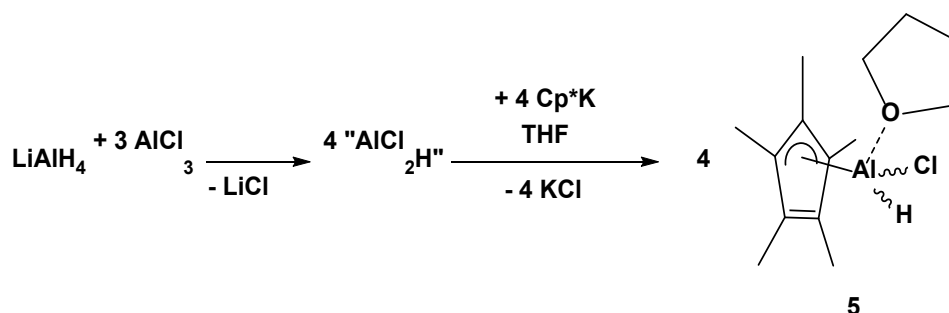


**Schema 21:** „Scheibenwischer“-Prozess von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlR}_2$  nach Jutzi *et al.*<sup>[59]</sup>

Zusätzlich ist ein breites Signal zwischen  $\delta = 4.92\text{--}2.69$  ppm zu beobachten, welches durch die Alanwasserstoffatome verursacht wird. Durch die große Linienbreite ( $\omega_{1/2} \approx 750$  Hz) dieses Signals ist eine genaue Bestimmung der chemischen Verschiebung und der Intensität des Signals nicht möglich, da es mit anderen Signalen überlagert.

### 2.1.3 $\text{Cp}^*\text{AlHCl} \cdot \text{THF}$ (**5**)

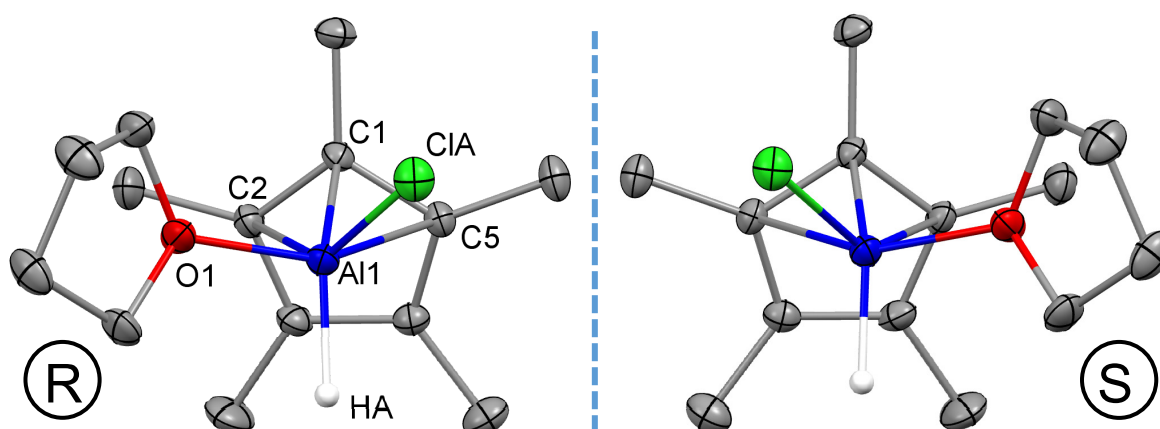
Die Umsetzung von „ $\text{AlCl}_2\text{H}$ “ mit maximal 1.5 Äquivalenten der Organometallverbindung  $\text{Cp}^*\text{K}$  in THF führt zur Bildung von  $\text{Cp}^*\text{AlHCl} \cdot \text{THF}$  (**5**) (siehe Schema 22).



**Schema 22:** Synthese von  $\text{Cp}^*\text{AlHCl} \cdot \text{THF}$  (**5**).

Die Signale des THF-Ligandens im  $^1\text{H}$ - &  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  unterscheiden sich stark von denen von freiem THF in deuteriertem Benzen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass dieser auch in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung weiterhin am Aluminiumatom koordiniert vorliegt. In Lösung wird für die Methylgruppen des  $\text{Cp}^*$ -Ligandens nur ein gemitteltes Signal bei  $\delta = 2.06$  ppm detektiert. Die chemische Verschiebung des  $^{27}\text{Al}$ -Kerns liegt mit  $\delta = 39$  ppm am unteren Rand des typischen Bereichs für vierfach koordinierte Aluminiumkerne.<sup>[60]</sup>

Aus einer gesättigten Pentanlösung von  $\text{Cp}^*\text{AlHCl} \cdot \text{THF}$  (**5**) wurden bei der Lagerung bei  $-26^\circ\text{C}$  farblose Kristalle erhalten, welche geeignet für die Röntgenkristallstrukturanalyse waren. Dabei stellte sich heraus, dass  $\text{Cp}^*\text{AlHCl} \cdot \text{THF}$  (**5**) als Pseudoracemat in der Sohncke-Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisiert. Somit werden zwei Kristalltypen gebildet, eines mit R- und eines mit S-Enantiomerenüberschuss (jeweils ca. 97 %). Die Strukturen der beiden Enantiomere sind in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Struktur im Festkörper von  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$  (**5**) in R (links) und S (rechts) Form, wobei die Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt sind. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome und das fehlgeordnete Chloratom wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] für das R Enantiomer: Al1–ClA: 2.2018(6); Al1–O1: 1.9042(11); Al1–C1: 2.0618(14); Al1–C5: 2.3601(13); Al1–C2: 2.4251(15); C1–C2: 1.4493(17); C2–C3: 1.3967(19); C3–C4: 1.4216(18); C4–C5: 1.4024(17); C5–C1: 1.4560(17); ClA–Al1–O1: 95.91(4); HA–Al1–ClA: 112.0(9); HA–Al1–O1: 99.1(9).

Die Bindungslängen und -winkel, sowie die Längen und Winkel der Elementarzellen der beiden enantiomeren Strukturen sind im Rahmen der Fehlertoleranzen identisch. Das Aluminiumatom kann am besten als verzerrt tetraedrisch koordiniert beschrieben werden, wenn der  $\text{Cp}^*$ -Ligand als ein Bindungspartner angesehen wird. Da der  $\text{Cp}^*$ -Ligand in einer  $\eta^3$ -Koordination vorliegt, spiegelt sich auch in den verschiedenen Bindungsabständen innerhalb des Ringes wider. Die Bindungslänge des Wasserstoffatoms zum Aluminiumatom kann nicht diskutiert werden, weil aufgrund der Anwesenheit des anderen Enantiomers die Position des Wasserstoffatoms mithilfe eines DFIX Befehls fixiert werden musste. Die Al1–ClA-Bindung ist mit 2.2018(6)  $\text{\AA}$  bedeutend länger als der Großteil der vergleichbaren Bindungen.\* Die Bindungslänge des Aluminiumatoms zum koordinierten THF-Molekül (1.9042(11)  $\text{\AA}$ )<sup>†</sup> ist dagegen im üblichen Bereich für ein solches Strukturmotiv. Der Abstand des Aluminiumatoms zur von den Ringkohlenstoffatomen aufgespannten Ebene des  $\eta^3$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Liganden (2.030  $\text{\AA}$ ) ist vergleichbar mit dem Abstand in  $\text{Cp}^*_2\text{AlH}$  (2.003  $\text{\AA}$ ).<sup>[34]</sup>

\* Median (terminale  $\text{R}_3\text{Al}-\text{Cl}$ ) = 2.126  $\text{\AA}$ , 75 % sind < 2.139  $\text{\AA}$  laut 4080 Bindungen / 1138 Strukturen; CSD Version 5.40 (November 2018).

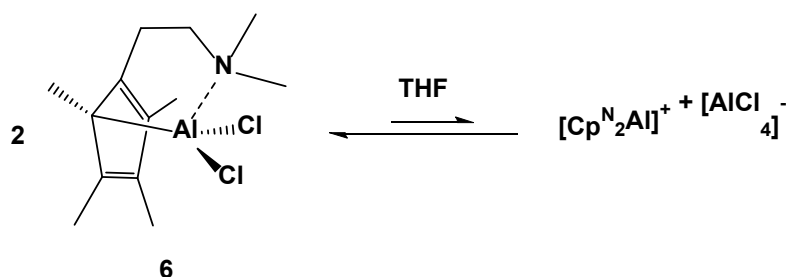
<sup>†</sup> Median (Al–THF) = 1.931  $\text{\AA}$ , 50% liegen zwischen 1.869 - 1.990  $\text{\AA}$  laut 428 Bindungen / 274 Strukturen; ebenda.



2.1.4 Umsetzung von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) mit Reduktionsmitteln

Da  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) erst bei höheren Temperaturen in seiner monomeren und damit reaktiven Form vorliegt, wurde untersucht, ob unter Verwendung des  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Ligandens eine in Lösung bei Raumtemperatur monomer vorliegende subvalente Aluminiumspezies erzeugt werden kann. Dafür wurde die Reaktivität der bekannten Verbindung  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**)<sup>[59]</sup> gegenüber verschiedenen Reduktionsmitteln, wie Natrium oder Kaliumgraphit untersucht.

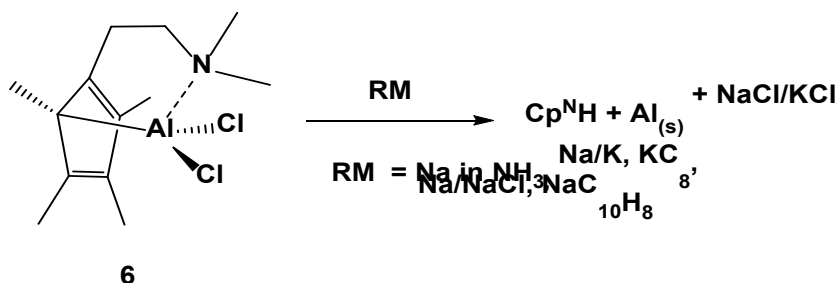
Im Vorfeld für diese Untersuchungen stellte sich heraus, dass im  $^1\text{H}$ - &  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zwar nur der Signalsatz einer Spezies des  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Ligandens beobachtet werden konnte, allerdings wurden im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum insgesamt drei Signale detektiert. Das intensivste Signal bei  $\delta = 77$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 250$  Hz) kann der bekannten Form  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  zugeordnet werden und das scharfe Signal bei  $\delta = 104$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 30$  Hz) ist charakteristisch für das Anion  $[\text{AlCl}_4]^-$ .<sup>[60b]</sup> Das sehr breite dritte Signal bei  $\delta = 65$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 300$  Hz) kann zwar nicht eindeutig zugeordnet werden, jedoch ist  $[\text{Cp}^{\text{N}}_2\text{Al}]^+$  eine plausible und logische Interpretation als Gegenion zu  $[\text{AlCl}_4]^-$  (siehe Schema 23). Es ist bekannt, dass das strukturell ähnliche  $\text{Cp}^*\text{AlCl}$  in polaren Lösungsmitteln wie THF zu einem gewissen Prozentsatz als  $[\text{Cp}^*_2\text{Al}][\text{Cp}^*\text{AlCl}_2]$  dissoziiert vorliegt.<sup>[61]</sup> Die chemische Verschiebung wird für das Kation  $[\text{Cp}^*_2\text{Al}]^+$  zwar bei  $\delta(^{27}\text{Al}) = -114$  ppm beobachtet,<sup>[61-62]</sup> allerdings ist bei dem Kation  $[\text{Cp}^{\text{N}}_2\text{Al}]^+$  sehr wahrscheinlich mindestens eine der Amingruppen am Aluminiumatom koordiniert. Dadurch ist eine starke Tieffeldverschiebung zu erwarten, ähnlich wie sie auch für  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**) in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde.



**Schema 23:** Postuliertes Gleichgewicht zwischen neutraler & ionischer Form von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) in THF.

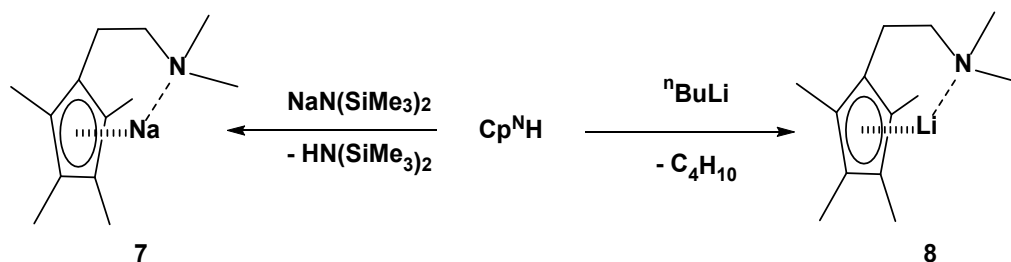
Für die Reduktion von  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Verbindungen kommen nur starke Reduktionsmittel wie Alkalimetalle in Frage, da Aluminium selbst ein relativ unedles Metall ist und viele organische Reduktionsmittel kein ausreichend niedriges Reduktionspotential besitzen.

Wenn  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) mit  $\text{KC}_8$ , Na/K-Legierung, Natrium in flüssigem Ammoniak, auf Natriumchlorid dispergiertem Natrium oder Natriumnaphthalenid umgesetzt wurde, konnten nach der Aufarbeitung als Produkte lediglich  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$  und elementares Aluminium identifiziert werden. Die gleichzeitige Bildung der jeweiligen Metallchloride kann aufgrund der beobachteten Reduktion von **6** angenommen werden (siehe Schema 24). Die Identifizierung weiterer  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Derivate mittels NMR-Techniken ist dabei nicht möglich gewesen, da die verschiedenen Isomere von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$  eine Vielzahl an Signalen verursachen. Diese überlagern die eventuell vorhandenen weniger intensiven Signale anderer Produkte in diesem Bereich. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum der Lösung wies keine Signale auf. Der  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Ligand ist folglich nicht geeignet, eine monomere Aluminium(I)-Spezies zu stabilisieren. Stattdessen wird das Aluminiumzentralatom zu elementarem Aluminium reduziert. Eine Verwendung von unterstöchiometrischen Mengen an Reduktionsmittel führte nicht zur Bildung anderer Produkte, sondern es verblieb nicht umgesetztes **6** in Lösung.



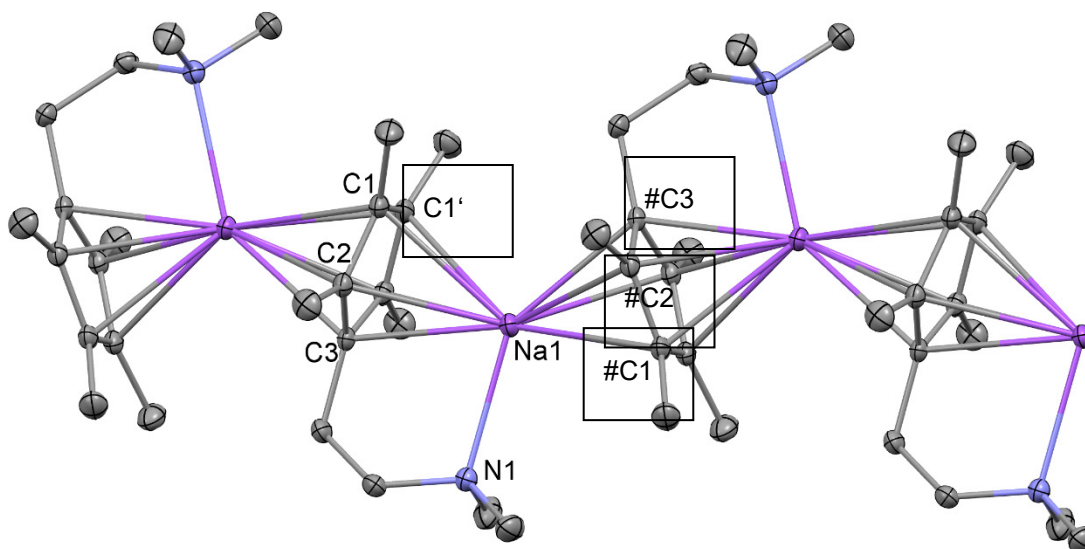
**Schema 24:** Reduktion von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**).

Wenn  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) mit elementarem Natrium bzw. Lithiumnaphthalenid oder Lithiumanthracenid umgesetzt wird, findet unter anderem eine Transmetallierung des  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Liganden auf das Alkalimetall statt und es wird  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Na}$  (**7**) bzw.  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Li}$  (**8**) erhalten. Die Bildung weiterer Reaktionsprodukte kann durch die bereits oben beschriebene Problematik des parallel gebildeten  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$  nicht ausgeschlossen werden. Die Bildung der  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Alkaliverbindungen **7** und **8** konnte durch deren unabhängige Synthese ausgehend von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$  verifiziert werden (siehe Schema 25).



**Schema 25:** Synthese von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Na}$  (**7**) bzw.  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Li}$  (**8**) ausgehend von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$ .

Beide Verbindungen zeigen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die erwarteten Signalintensitäten und –aufspaltungen für einen koordinierten  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Liganden, wie es bereits für  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**) beschrieben wurde. Außerdem konnten für die Röntgenkristallographie geeignete Einkristalle von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Na}$  (**7**) aus einer mit Pentan überschichteten THF-Lösung gewonnen werden (siehe Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Ausschnitt von vier Einheiten der endlosen Ketten in der Festkörperstruktur von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Na}$  (**7**), wobei die Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt sind. Alle Wasserstoffatome und die Fehlordnung des Ethylaminarmes wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å]: Na1–N1: 2.5322(13); Na1–C1: 2.7972(11); Na1–C2: 2.7413(11); Na1–C3: 2.6992(15); Na1–#C1: 2.8297(11); Na1–#C2: 2.7258(11); Na1–#C3: 2.6695(15); C1–C1': 1.416(2); C1–C2: 1.4224(13); C2–C3: 1.4205(13).

Im Festkörper sind am Natriumatom beide  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Liganden jeweils über eine  $\eta^5$ -Koordination gebunden ([C1 bis C3]–Na1 bzw. [#C1 bis #C3]–Na1). Die Na1–N1-

Bindungslänge (2.5322(13) Å),\* sowie die Bindungsabstände des Natriumatoms zu den Ebenen der Cp<sup>N</sup>-Liganden (2.469 bzw. 2.473 Å)<sup>†</sup> liegen innerhalb der üblichen Bindungslängen für das jeweilige Strukturmotiv. Die unterschiedlichen Bindungslängen des Natriumatoms zu den Ringkohlenstoffatomen zeigen, dass die Cp\*-Ringe nicht vollständig in η<sup>5</sup>-Koordination vorliegen, sondern ein gewisser Anteil an η<sup>3</sup>-Koordination vorhanden ist. Wie in Abbildung 5 zu sehen ist, bilden sich im Festkörper parallel zur *a*-Achse des Kristallgitters endlose Ketten von [Cp<sup>N</sup>Na]<sub>n</sub> Einheiten aus. Eine derartige Kettenbildung ist bereits für viele Verbindungen einwertiger Metalle mit Cyclopentadienylderivaten, wie Natrium, Kalium oder Thallium, in der Literatur dokumentiert worden.<sup>[63]</sup> Da Cp<sup>N</sup>Na (**7**) nur in THF löslich ist, aber nicht in unpolareneren Lösungsmitteln wie Toluol oder Pentan, liegen in Lösung vermutlich durch THF-Moleküle koordinierte Monomere vor. Die Struktur im Festkörper von Cp<sup>N</sup>Li (**8**) konnte aufgrund fehlender geeigneter Einkristalle nicht bestimmt werden. Das Löslichkeitsverhalten von **8** ist ähnlich zu Cp<sup>N</sup>Na (**7**) und es sind auch vergleichbare Kettenstrukturen für Cp<sup>R</sup>Li-Verbindungen bekannt.<sup>[63]</sup> Folglich kann von einer zu **7** vergleichbaren Struktur für Cp<sup>N</sup>Li (**8**) ausgegangen werden.

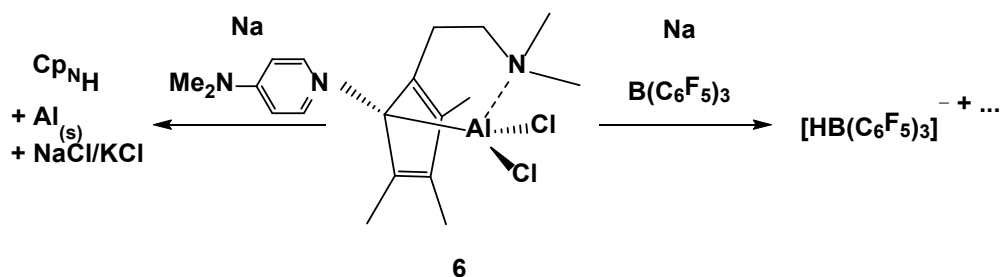
### 2.1.5 Umsetzung von Cp<sup>N</sup>AlCl<sub>2</sub> (**6**) mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

Um der im vorigen Kapitel beschriebenen Zersetzung bei der Reduktion von Cp<sup>N</sup>AlCl<sub>2</sub> (**6**) entgegenzuwirken und eine Stabilisierung von reduzierten Cp<sup>N</sup>Al-Einheiten zu ermöglichen wurde die Zugabe einer Lewis-Base bzw. -Säure zur Reduktion untersucht. In der Literatur wird zum Beispiel für die Zugabe von B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zu [Cp\*Al]<sub>4</sub> (**1**) die Bildung des Lewis-Säure-Basenpaares Cp\*Al<sup>I</sup>-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> berichtet.<sup>[64]</sup> Bei der Zugabe von *para*-(Dimethylamin)pyridin (DMAP) zur Reduktion von Cp<sup>N</sup>AlCl<sub>2</sub> (**6**) konnte keine Änderung des Reaktionsverhaltens festgestellt werden, jedoch führte die Zugabe von B(C<sub>5</sub>F<sub>6</sub>)<sub>3</sub> zu einer Vielzahl an Produkten (Schema 26).

---

\* Median (Na-NR<sub>3</sub>) = 2.538 Å, 50 % liegen zwischen 2.470 - 2.642 Å laut 2960 Bindungen / 967 Strukturen; CSD Version 5.40 (November 2018).

† Median (Na-η<sup>5</sup>Cp\*Ebene) = 2.451 Å, alle liegen zwischen 2.398 - 2.477 Å laut 6 Bindungen / 6 Strukturen; CSD Version 5.40 (November 2018).



**Schema 26:** Reduktion von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) in Gegenwart von *para*-(Dimethylamin)pyridin (DMAP, links) bzw.  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (rechts).

Beim Erhitzen einer Lösung von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**),  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und eines Reduktionsmittels (Na oder  $\text{KC}_8$ ) auf 60 °C verfärbte sich die Lösung innerhalb von zwei Stunden intensiv rot. Die Kontrollexperimente, bei denen jeweils eine der drei Komponenten fehlte, verifizierten, dass nur bei Anwesenheit aller drei Komponenten die Rotfärbung eintritt und auch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten dies. Interessanterweise findet laut NMR-Spektroskopie in Lösung ohne Reduktionsmittel keine Interaktion zwischen  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  statt, da die gemessenen chemischen Verschiebungen mit denen der reinen Verbindungen übereinstimmen. Auch ein Erhitzen dieser Mischung ohne Reduktionsmittel führte zu keiner beobachtbaren Veränderung.

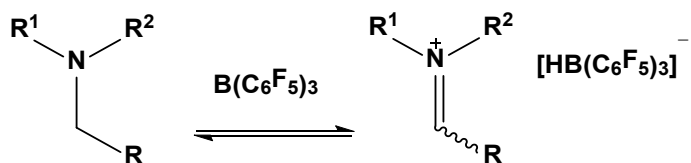
Eine genaue Identifikation der Produkte der Reaktion von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  und  $\text{KC}_8$  gelang nicht. Kristallisationsversuche schlugen ebenso fehl und zeigten, dass sich kein kristalliner Feststoff bildete, sondern sich ein polymerartiger Belag auf der Gefäßwand bildete. Nichtsdestotrotz gelang es, die gebildeten Boranspezies anhand ihrer chemischen Verschiebungen im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum konkreten Produktklassen zuzuordnen.

Das intensivste Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wird durch das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  verursacht. Dieses ist anhand seiner charakteristischen chemischen Verschiebung bei  $\delta(^{11}\text{B}) = -24.8$  ppm und der Kopplungskonstante  $^1J_{\text{B-H}} = 80$  Hz eindeutig zu identifizieren. Die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums weist diese Kopplung nicht auf und entsprechend wird im  $^{11}\text{B}$  entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein breites Signal bei  $\delta(^1\text{H}) \approx 2.90$  ppm beobachtet, welches vorher nicht beobachtet werden konnte.<sup>[65]</sup> Die Signale weiterer Borkerne können zwischen  $\delta(^{11}\text{B}) = -10$  –  $-16$  ppm beobachtet werden, wobei zwei Signale bei  $\delta(^{11}\text{B}) = -15.9$  &  $-16.2$  ppm intensiver als die anderen sind. Dieser Bereich ist typisch für Anionen der Form  $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ . Ionen, bei

denen der Rest R mittels eines  $sp^3$ -Kohlenstoffatoms zum Borkern gebunden ist, liegen dabei eher tieffeldverschoben in dem genannten Bereich, während Borkerne mit einem  $sp^2$ -Kohlenstoffatom als Bindungspartner eher hochfeldverschoben in diesem Gebiet liegen.<sup>[65a-d,66]</sup> Es kann ausgeschlossen werden, dass ein Alkynylrest am Boratom gebunden ist, da dabei chemische Verschiebungen um  $\delta(^{11}\text{B}) \approx -20$  ppm beobachtet wurden.<sup>[65c,d,67]</sup> Ebenso kann die Bildung des Anions  $[(\text{CH}_3)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ausgeschlossen werden, da im  $^{11}\text{B}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein Signal bei  $\delta(^1\text{H}) = 0.5$  ppm detektiert wurde.<sup>[66b-c]</sup> Weiterhin ist im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein schwaches breites Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) \approx -5$  ppm auffällig, eine solche chemische Verschiebung wird sowohl für Amin-B( $\text{C}_6\text{F}_5$ )<sub>3</sub>-Lewis-Paare,<sup>[65a,c,68]</sup> aber auch für die Anionen  $[\text{ClB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ <sup>[69]</sup> bzw.  $[\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ <sup>[65d,69c-e,70]</sup> berichtet. ESI-ToF-MS-Untersuchungen zeigen neben dem Hauptpeak für das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  nur schwache Signale für das Anion  $[\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ . Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Bildung dieses Anions erst während der Analyse durch Verunreinigungen im Eluenten stattfand. Stark hochfeldverschoben gegenüber den anderen wird ein breites Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) \approx 40$  ppm detektiert. In der Literatur wird für  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  welches an LiOH koordiniert ist eine vergleichbare chemische Verschiebung berichtet.<sup>[69c]</sup> Eine Bildung des Anions  $[\text{FB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  kann ausgeschlossen werden, da dessen charakteristische chemischen Verschiebungen um  $\delta(^{11}\text{B}) \approx 0$  ppm und  $\delta(^{19}\text{F}) \approx -190$  ppm (für die B-F Einheit) nicht beobachtet wurden.<sup>[71]</sup> Die Interpretation des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums ist dadurch limitiert, dass die Signale der phenylgebundenen Fluoratome der verschiedenen Boranspezies sehr nahe beieinander liegen und teilweise überlagern. Sie alle zeigen aber immer noch das typische Substitutionsmuster für einen Pentafluorphenylsubstituenten. Anhand der Intensitäten ist ebenso ersichtlich, dass das Anion  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als Hauptprodukt gebildet wird.<sup>[65]</sup>

Zusammenfassend kann für die borhaltigen Produkte der Reduktion somit gesagt werden, dass neben  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  als Hauptprodukt auch verschiedene  $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  (R = Alkyl, Alkenyl) und vermutlich  $[\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  sowie  $\text{MO}(\text{H}) \cdots \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  Spezies gebildet wurden. Es ist bekannt, dass  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  sowohl Methyl- als auch Ethylgruppen am freien Amin angreift und ein  $\alpha$ -Hydrid abstrahieren kann (siehe Schema 27). Bei einer Ethylgruppe folgt dann ein  $\beta$ -Angriff eines zweiten Borans mit gleichzeitiger Deprotonierung durch ein zweites Amin unter Bildung zweier Stereoisomere. Ein

vergleichbares Verhalten ist im hier vorgestellten Fall ebenso an den beiden Signalen bei  $\delta(^{11}\text{B}) = -15.9$  &  $-16.2$  ppm zu sehen.<sup>[65a]</sup>



**Schema 27:** Ein Reaktionspfad zur Bildung des Anions  $[\text{HB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3]^-$ .

Weiterhin wird in der Literatur auch berichtet, dass  $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$  an einem gering substituierten deprotonierten Cyclopentadienyling angreifen kann, wobei sich eine  $\text{Cp-B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$ -Spezies bildet und  $\text{H}_2$  frei gesetzt wird.<sup>[65b,66f-h]</sup> Folglich gibt es mehrere mögliche Angriffspfade am  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Liganden, wobei die Dehydrierung des Aminseitenarms nachweislich am häufigsten stattfindet. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass  $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$  bei geeigneten Reduktionsbedingungen das instabile Radikalanion  $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3^{\cdot-}$  bildet, gut erkennbar an dessen blauer Farbe, welches sich allerdings selbst bei  $-50$  °C innerhalb weniger Minuten zersetzt.<sup>[69g,72]</sup> Dieser Reaktionspfad kann hier jedoch ausgeschlossen werden, da dafür anscheinend ein lösliches Reduktionsmittel notwendig ist, da die Blindprobe mit  $\text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$  und Na bzw.  $\text{KC}_8$  keine Verfärbung aufwies und auch NMR-spektroskopische Untersuchungen keines der beschriebenen Zersetzungsprodukte nachwies.

Leider konnten die aluminiumhaltigen Produkte der Reaktion nicht so umfänglich aufgeklärt werden, allerdings gibt es Indizien welche Spezies gebildet worden sind. Der erste Hinweis ergibt sich aus dem Signal bei  $\delta(^{11}\text{B}) \approx 40$  ppm, wodurch analog zur Literatur eine  $\text{MO(H)} \cdots \text{B(C}_6\text{F}_5\text{)}_3$  Spezies postuliert werden kann.<sup>[69c]</sup> Im vorliegenden Fall wirkt wahrscheinlich eine Al-OH Einheit als Lewis-Base. Wenn die Reaktionslösung vollständig im Vakuum getrocknet wird und eine ATR-IR Messung des Rückstands durchgeführt wird, ist eine breite Absorptionsbande von  $\tilde{\nu} \approx 3750\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, welche auf das Vorhandensein von OH-Spezies hindeutet, die in Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind. Eine schwache Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu}(\text{B-H}) = 2386\text{ cm}^{-1}$  bestätigt ebenfalls das Vorhandensein von  $[\text{HB(C}_6\text{F}_5\text{)}_3]^-$ .<sup>[65b-e]</sup> ESI-ToF-MS-Untersuchungen der Reaktionslösung lieferten dabei keine Informationen, da im positiven Modus keine Signale oberhalb des Standardrauschens detektiert wurden, im

Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen Messung im negativen Modus. Die Bildung der Aluminiumhydroxidspezies erfolgt vermutlich durch Reaktion mit der Glaswand. Um zu überprüfen, ob die Glaswand die Isolierung einer reaktiven Aluminiumspezies verhindert, wurde die Reaktion auch in einem PFA-Inliner durchgeführt. Allerdings wurden im  $^{11}\text{B}$ - &  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum erneut ausschließlich die Signale für  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  und  $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  Spezies detektiert, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Glaswand zwar die Reaktion beeinflusst, da die Signale der  $[\text{RB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  Spezies schwächer beobachtet wurden, aber die Zersetzung des  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Ligandens trotzdem stattfindet.

Auch wenn die Notwendigkeit des Reduktionsmittels für die Reaktion zeigt, dass zuerst eine reaktive Spezies gebildet wird, so zeigen die identifizierten Boranprodukte jedoch, dass es sich nur um Reaktionen mit dem  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Liganden selbst handelt. Es ist zu vermuten, dass zunächst  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) mit dem Reduktionsmittel reagiert, gefolgt von der Reaktion des Borans  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  mit den dabei gebildeten  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Derivaten (vermutlich vor allem  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$ ). Eine Stabilisierung einer  $\text{Al}(\text{I})$ -Spezies analog zu dem von Dr. ROESCH beobachteten Verhalten bei der subvalenten Silylverbindung  $(\text{SiAr}^{\text{N}_2})_3$  ( $\text{Ar}^{\text{N}} = 2$ -dimethylaminbenzyl)<sup>[73]</sup> konnte nicht nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen Reaktivität der Aluminiumverbindung wurde bei der Silylenverbindung auch kein Angriff des Borans an den Aminseitenketten beobachtet. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Bildung von  $\text{Ar}^{\text{N}_2}\text{Si}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ausgehend von der bereits reduzierten Silylspezies  $(\text{SiAr}^{\text{N}_2})_3$  erfolgte, während in dem hier beschriebenen Fall die Reduktion erst *in situ* in der Hitze durchgeführt wurde. Die intensive rote Farbe der Reaktionslösung ist ungewöhnlich und auch weder für subvalente Aluminiumverbindungen noch für  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Derivate beschrieben worden. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass bei der Zersetzung des  $\text{Cp}^{\text{N}}$ -Ligandens auch Spezies gebildet wurden, welche dem Kation  $[\text{Cp}^*\text{H}_2]^+$  ähnlich sind, für welches eine intensiv violette Farbe berichtet wird. Generell konnten trotz MS-Messungen keine Hinweise zu den gebildeten Kationen gefunden werden.



## 2.2 Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen

In den folgenden Kapiteln werden Untersuchungen zu Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen beschrieben. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die subvalente Aluminiumverbindung  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) gelegt, deren Reaktivität gegenüber verschiedenen Silanolen untersucht wurde. Die dabei gebildeten Reaktionsprodukte mit Al–O–Si-Einheiten wurden im Folgenden dann hinsichtlich ihres Hydrolyseverhaltens untersucht.

### 2.2.1 Umsetzung von $\text{Cp}^R\text{AlX}_2$ ( $R = *, N$ ; $X = \text{H}, \text{Cl}$ ) & $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ (**1**) mit $\text{H}_2\text{O}$

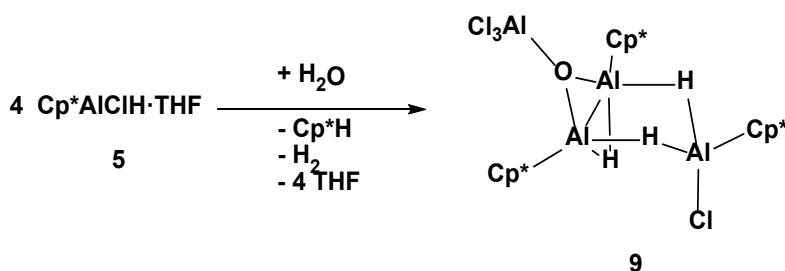
Als Erstes wurde die Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  zu geeigneten Substanzen untersucht, sowohl subvalenten und nicht-subvalenten Verbindungen. Hierbei stellte sich bei allen untersuchten Verbindungen des Typs  $\text{Cp}^R\text{AlX}_2$  ( $R = *, N$ ;  $X = \text{H}, \text{Cl}$ ) heraus, dass keine löslichen Aluminiumverbindungen gebildet wurden, sondern ausschließlich weiße röntgenamorphe Feststoffe, bei denen es sich vermutlich um  $\text{Al}(\text{OH})_3$  handelte. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösungen wurden nur Signale des protonierten  $\text{Cp}^R$ -Ligandens, von Wasser und gegebenenfalls  $\text{H}_2$  beobachtet. Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum konnten keine neuen Signale beobachtet werden. Wenn weniger als drei Äquivalente Wasser zugegeben wurden, änderte dies nicht die Art der Produkte, sondern nur deren Menge, da in diesen Fällen nicht umgesetztes Edukt nachgewiesen werden konnte. Es wurde auch in Diethylether verdünntes Wasser verwendet und die langsame Zugabe bei tiefen Temperaturen untersucht, allerdings hat beides nicht zu einem veränderten Reaktionsverhalten geführt. Aus diesen Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Intermediate stärker reaktiv gegenüber Wasser sind als ihre Edukte. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin begründet, dass die Bildung einer Al–O-Bindung energetisch stark begünstigt ist und zusätzlich ist der deprotonierte  $\text{Cp}^R$ -Ligand eine Base, welche einfach protoniert werden kann.

Bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit Wasser war ebenso die Bildung von  $\text{Cp}^*\text{H}$ ,  $\text{H}_2$  und eines weißen amorphen Feststoffes zu beobachten. Da die Verbindung **1** bei Raumtemperatur in Lösung als Tetramer vorliegt, verlief, aufgrund des sterischen

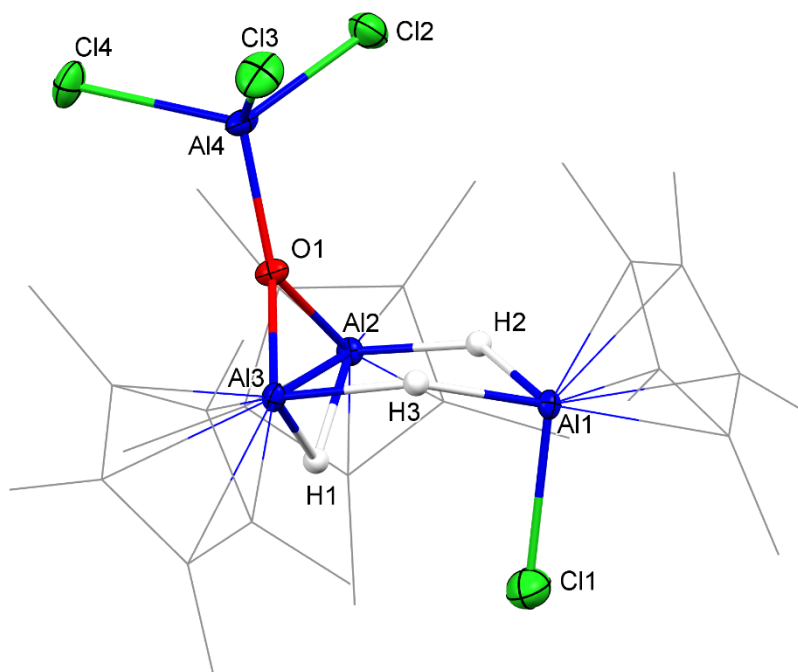
Anspruchs der Cp\*-Ringe, die Reaktion nicht so schnell wie es bei den anderen Aluminiumorganylverbindungen der Fall war.

Es wurde auch getestet, ob eine langsamere Zugabe von Wasser per Gasphasendiffusion zur Bildung stabiler Intermediate der Hydrolyse führt. Dazu wurden physisch getrennt voneinander der Ausgangsstoff und ein Äquivalent Wasser jeweils in THF gelöst, wobei der Gasraum über den Lösungen der gleiche war. Auch dies führte nur zur Bildung röntgenamorpher weißer Filme auf der Oberfläche der Aluminiumlösungen, sowie zu Cp<sup>R</sup>H.

Ein Hinweis, darauf wie komplex die ablaufenden Prozesse wahrscheinlich sind, konnte durch einen Kristallisationsansatz von Cp\*AlHCl·THF (**5**) in Pentan gewonnen werden. Der Kolben wurde nicht vollständig verschlossen, sondern war so präpariert, dass ein sehr langsamer Austausch mit der Umgebungsluft stattfinden konnte. Da Pentan nur sehr geringe Mengen Wasser löst, fand eine sehr langsame Hydrolyse statt. Nach einer Woche bildete sich ein Kristall, welcher geeignet für die Röntgenkristallographie war und die teilweise hydrolysierte Struktur **9** zeigte (siehe Abbildung 6). Dabei haben formal vier Moleküle **5** mit einem Molekül Wasser reagiert und dabei ein Molekül Cp\*H und ein Molekül H<sub>2</sub> freigesetzt (siehe Schema 28). Danach fand eine Umlagerung von zwei der vier Chloridatomen statt, sodass eine AlCl<sub>3</sub> Einheit gebildet wurde, welche dann an die neu gebildete Al–O–Al-Brücke koordiniert und diese dadurch stabilisiert.



**Schema 28:** Formale Reaktionsgleichung zur Bildung von [Cp\*Al(Cl)(μ-H)<sub>2</sub>(Cp\*Al)<sub>2</sub>(μ-H)(μ<sup>3</sup>-O)AlCl<sub>3</sub>] (**9**).

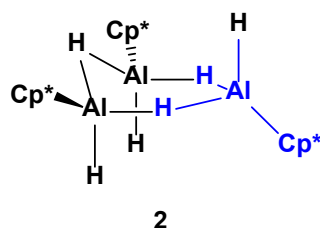


**Abbildung 6:** Struktur im Festkörper von  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-H})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-O})\text{AlCl}_3]$  (**9**), wobei die Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt sind. Der Übersichtlichkeit halber wurden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome nicht und die Kohlenstoffatome als Drahtgitter abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]: Al1–Cl1: 2.1841(12); Al1–H2: 1.78(4); Al1–H3: 1.78(4); Al2–Al3: 2.6506(12); Al2–H1: 1.65(4); Al2–H2: 1.64(4); Al2–O1: 1.833(2); Al3–O1: 1.824(2); Al3–H1: 1.69(4); Al3–H3: 1.72(4); Al4–O1: 1.767(2); Al4–Cl2: 2.1256(13); Cl1–Al1–H2: 98.3(11); Cl1–Al1–H3: 98.8(12); H2–Al1–H3: 85.9(17); H2–Al2–H1: 90.0(18); H2–Al2–O1: 96.2(12); H3–Al3–H1: 91.0(18); H3–Al3–O1: 96.6(12); Al2–O1–Al4: 131.55(12); Al3–O1–Al4: 133.86(12); Al2–O1–Al3: 92.89(9).

Alle vier Aluminiumatome in **9** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei die Geometrie um Al4 einem idealen Tetraeder recht nahe ist. Dies zeigt sich in einem deutlich höheren Geometrieindex<sup>[74]</sup> ( $\tau'_4 = 0.982$ ), während die anderen drei Aluminiumatome wesentlich stärker von der idealen Struktur abweichen ( $\tau'_4 = 0.769 - 0.822$ ). Hierbei entspricht  $\tau'_4 \equiv 1$  einem idealen Tetraeder und  $\tau'_4 \equiv 0$  einer quadratisch planaren Geometrie. Formal liegt zwischen den beiden Aluminiumatomen Al2 und Al3 eine Bindung (2.6506(12) Å) vor. Es sind zwar Beispiele bekannt, bei denen eine ähnliche Bindungslänge für eindeutige Al–Al-Bindungen beobachtet wurden,<sup>[75]</sup> aber es sind auch Strukturen veröffentlicht worden, bei denen zwischen den beiden Aluminiumatomen zwei verbrückende Substituenten liegen ohne eine Bindung zwischen den beiden Metallatomen und dabei ähnliche Al–Al-Abstände aufweisen.<sup>[76]</sup> Der letztere Fall ist hier zu erwarten, da alle Aluminiumatome formal den Oxidationszustand +III besitzen. Der Bindungsabstand der Aluminiumatome zum Sauerstoffatom ist am kürzesten zu der

$\text{AlCl}_3$ -Einheit ( $\text{Al4-O1}$ : 1.767(2) Å, gegenüber 1.824(2) & 1.833(2) Å). Ein vergleichbarer Abstand wurde auch in anderen Strukturen gefunden, z.B. im  $[(\text{Cl}_2\text{Al}\mu^3\text{-O})_2(\text{AlCl}_3)_2]^{2-}$  Anion.<sup>[77]</sup> Die vier Al–Cl Bindungslängen in Verbindung **9** liegen im typischen Bereich für Bindungen zwischen Aluminium- und Chloratomen,<sup>\*</sup> wobei die  $\text{Al1-Cl1}$ -Bindung (2.184(1) Å) etwas länger ist als die Bindungen der  $\text{AlCl}_3$  Einheit (2.126(1) - 2.128(1) Å). Die  $\text{Cp}^*$ -Liganden liegen alle in einer  $\eta^5$ -Koordination vor und sind mit Abständen von 1.859-1.873 Å zwischen den Zentren der Ringe und den jeweiligen Aluminiumatomen kürzer als der durchschnittliche Abstand dieser Art.<sup>†</sup>

Es wurde bisher keine vergleichbare Struktur zu  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-H})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-O})\text{AlCl}_3]$  (**9**) publiziert, auch wenn einzelne Ausschnitte bereits in anderen Strukturen beobachtet wurden. Es sind einige wenige Strukturen bekannt, in denen das Sauerstoffatom einer Al–O–Al-Brücke durch  $\text{AlCl}_3$  koordiniert wird. In diesen Fällen liegen jedoch Anionen vor und alle Aluminiumatome sind größtenteils durch Chlorsubstituenten stabilisiert.<sup>[77]</sup> Ein wasserstoff- und sauerstoffverbrückter Aluminiumvierring wie er in Abbildung 6 dargestellt ist ( $\text{Al2-H1-Al3-O1}$ ) wurde bisher nicht publiziert. Eine ähnliche Bindungssituation wie um Al1 kommt in  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**) (Schema 29), sowie in  $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$  (**3**) vor. In der Struktur im Festkörper für Verbindung **2** liegt ebenso ein Aluminiumatom vor, welches über zwei Wasserstoffatome zu zwei weiteren Aluminiumatomen verbrückt ist, sowie zu einem terminalen Liganden und einem  $\eta^5$ -koordinierten  $\text{Cp}^*$ -Liganden gebunden ist.



**Schema 29:** Struktur im Festkörper von  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**), wobei das vergleichbare Strukturmotiv zu Verbindung **9** blau markiert wurde.<sup>[34]</sup>

Die in Abbildung 6 dargestellte Struktur des partiellen Kondensationsproduktes  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-H})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-O})\text{AlCl}_3]$  zeigt, dass auch wenn die Produkte der

<sup>\*</sup> Siehe Fußnote zu  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$  (**5**) auf Seite 26

<sup>†</sup> Median ( $\text{Al}-\eta^5\text{Cp}^*\text{Ebene}$ ) = 1.911 Å, 75% sind länger als 1.867 Å laut 198 Bindungen / 82 Strukturen; CSD Version 5.40 (November 2018)

Hydrolyse von  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$  (**5**) simpel sind ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cp}^*\text{H}$ ,  $\text{HCl}$  &  $\text{H}_2$ ), die Mechanismen um dahin zu gelangen sehr komplex sein können. Es ist bekannt, dass Substituenten am Aluminiumatom zwischen mehreren Molekülen austauschen können und dabei eine Vielzahl an Spezies bilden können,<sup>[78]</sup> ähnlich dem bekannten Schlenkgleichgewicht bei Grignard-Verbindungen. Die Schwierigkeit besteht darin, die Zugabe des Wassers ausreichend langsam zu gestalten, sodass die hydrolyseempfindlichen Zwischenprodukte isoliert werden können. Dies zeigte sich auch hier, da eine gezielte Synthese bzw. eine Reproduktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-H})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-O})\text{AlCl}_3]$  (**9**) nicht gelang.

### 2.2.2 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ (**1**) mit $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

Da sich die Hydrolyse der Aluminiumorganylverbindungen des Typs  $\text{Cp}^*\text{AlX}_2$  ( $\text{R} = *$ ,  $\text{N}$ ;  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Cl}$ ) als nicht kontrollierbar herausstellte, wurden im nächsten Schritt zuerst Alumosiloxane hergestellt, welche anschließend mit Wasser umgesetzt wurden. Die Einführung von  $\text{Al-O}$ -Bindungen sollte dabei die Reaktivität gegenüber Wasser senken und die Isolation von kondensierten Clustern ermöglichen.

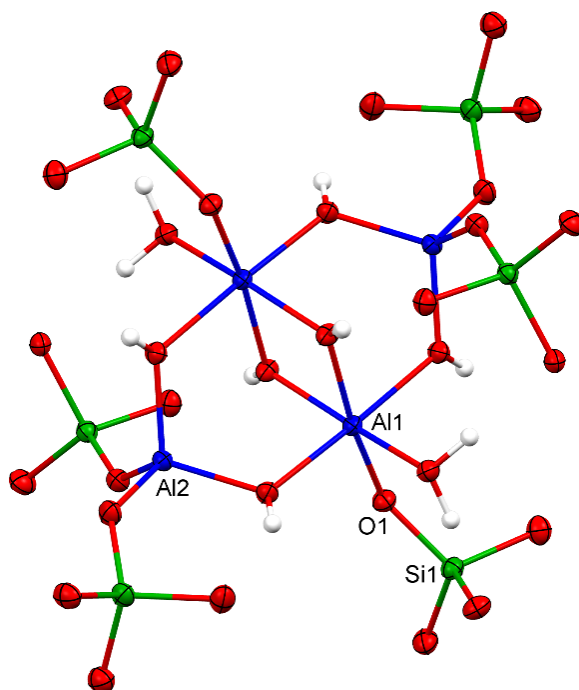
Erste Untersuchungen mit  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  in deuteriertem Benzol wurden im gleichen Arbeitskreis von Dr. ADRIAN STELZER vor Beginn der vorliegenden Arbeit durchgeführt.<sup>[79]</sup> Basierend auf *in situ* NMR-Messungen der Reaktionslösungen wurde postuliert, dass beim Erhitzen intermediär eine Spezies mit einem  $[\text{Al}(\mu\text{-O}(\text{Si}))_2]$ -Vierring als zentralem Bindungsmotiv entsteht. Daher wurde dieses System in einem größeren Maßstab untersucht, auch um zu überprüfen ob eine solche Spezies eventuell isoliert werden kann.

Zu diesem Zweck wurden  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  in deuteriertem Benzol in einem Schlenkkolben gelöst und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Das Erwärmen war notwendig um die reaktive monomere  $\text{Cp}^*\text{Al}$ -Spezies zu generieren. Allerdings fand nach etwa 5-10 Minuten eine Gelierung der Reaktionslösung statt und es bildete sich ein klares farbloses Gel. Ein derartiges Zersetzungsverhalten ist bereits bekannt für Aluminiumverbindungen mit dem  $\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Substituenten, etwa bei  $[(\text{THF})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  und  $[\text{Me}_2\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)]_2$ .<sup>[23b,c]</sup>

Um mehr Informationen über die ablaufende Reaktion zu erlangen, wurde die Reaktionslösung nach unterschiedlichen Reaktionszeiten NMR-spektroskopisch untersucht. Wenn die Gelierung vollständig stattgefunden hat, waren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur Signale für  $\text{Cp}^*\text{H}$ ,  $\text{H}_2$  und *iso*-Buten zu beobachten. Diese waren allerdings aufgrund der hohen Viskosität sehr stark verbreitert. Dadurch könnten eventuell vorhandene, schwache Signale anderer Produkte zu breit gewesen sein, um erkannt zu werden. Wenn die Reaktion allerdings nach 5 Minuten abgebrochen wurde, sind mehr Signale zu beobachten gewesen. Dazu wurde die Reaktionslösung mittels eines Kühlbades sofort auf Raumtemperatur abgekühlt, kurz nachdem die Gasentwicklung anfang. In diesem Fall wurden die Signale der Edukte  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , sowie die der Produkte  $\text{Cp}^*\text{H}$  und  $\text{H}_2$  detektiert. Die Signale für *iso*-Buten wurden nur in Spuren beobachtet. Folglich hatte sich nur ein geringer Anteil der Silanolgruppen zu diesem Zeitpunkt bereits zersetzt. Zusätzlich wurden aber auch Signale für eine neue  $\text{Cp}^*$ -Spezies bei  $\delta = 1.92$  ppm, sowie für mehrere *tert*-Butylgruppen im Bereich von  $\delta = 1.62$ -1.45 ppm detektiert. Das Intensitätsverhältnis der Signale der Verbindungen **1**/neue  $\text{Cp}^*$ -Spezies/ $\text{Cp}^*\text{H}$  entsprach etwa 4:12:84. Es hatte also bereits größtenteils eine Abspaltung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden stattgefunden, sehr wahrscheinlich unter Bildung von  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$ . Dessen Signal konnte auch im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum beobachtet werden, zusammen mit dem Signal von  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ . Im  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum war neben dem charakteristischen Signal von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) bei  $\delta = -80$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 110$  Hz) noch ein weiteres Signal bei  $\delta = -58$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 340$  Hz) zu sehen. Ein Signal für  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  bei  $\delta = 54$  ppm konnte dagegen nicht detektiert werden.<sup>[80]</sup> Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Signal bei  $\delta = -58$  ppm sowie das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der neuen  $\text{Cp}^*$ -Spezies ( $\delta = 1.92$  ppm) wurden bereits von Dr. STELZER bei vorherigen Untersuchungen der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  im NMR-Maßstab beobachtet.<sup>[79]</sup> Es wurden auch ESI-MS-Messungen einer Reaktionslösung durchgeführt, welche nach 5 Minuten Erhitzen schnell abgekühlt wurde. Dabei wurden zwar im positiven und negativen Modus mehrere intensive Signale gemessen, jedoch wurden die zugehörigen Verbindungen alle ausgehend von  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  während der Messung durch Reaktionen mit den Eluenten gebildet (z.B.  $[\text{Al}(\text{OCH}_3)(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]^-$ ). Die Vielzahl an  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen im Bereich für  $^t\text{Bu}$ -Gruppen zeigt jedoch, dass auch verschiedene Spezies mit  $^t\text{Bu}$ -Gruppen gebildet werden. Aufgrund der Gelierung konnten diese jedoch nicht näher identifiziert werden. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Verbindungen des Typs  $[\text{AlR}_z(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_{3-z}]$ , wobei der Rest R sowohl ein  $\text{Cp}^*$ -Ligand, aber auch ein

Hydridoligand sein könnte. Es werden vermutlich aber auch bereits Intermediate der Zersetzung vorhanden sein, bei denen sich ein Teil der O'Bu -Gruppen am Siliciumatom zersetzt haben, wodurch mehrere chemisch und magnetisch inäquivalente 'Bu-Gruppen in Lösung vorliegen.

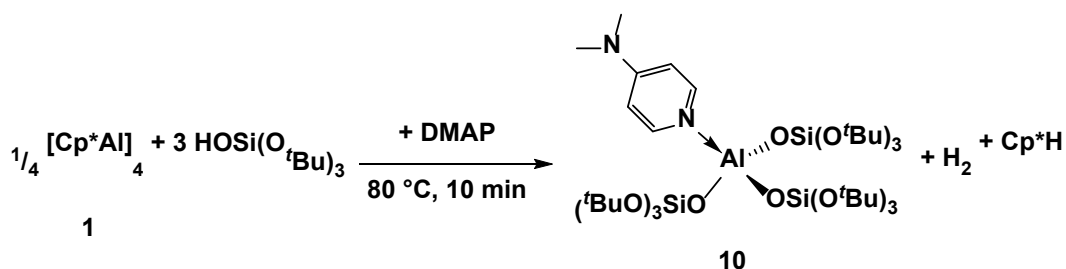
Wenn die nach 5 Minuten gestoppte Reaktionslösung bei Raumtemperatur und unter inerten Bedingungen gelagert wurde, waren im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach 12 Stunden nur noch Signale der Zersetzungsprodukte zu beobachten. In ESI-MS-Messungen konnten keine einzelnen Signale beobachtet werden, sondern nur ein sehr stark rauschendes Untergrundsignal, wie es für Polymere üblich ist. Wenn dagegen zugelassen wurde, dass die Atmosphäre über der Reaktionslösung mit Luft in Kontakt kommt, wurden nach zwei Tagen Kristalle der Clusterverbindung  $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OSi}(\text{O}'\text{Bu})_3)_6]$  (**XXI**) gefunden (siehe Abbildung 7). Dieses Kondensationsprodukt wurde bereits zuvor bei der Hydrolyse von  $[(\text{'BuO})_3\text{Si}]\text{AlO}]_4$  (**XX<sup>0</sup>**) mit Wasser beobachtet (siehe Schema 13 in der Einleitung).<sup>[41]</sup>



**Abbildung 7:** Struktur im Festkörper von  $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OSi}(\text{O}'\text{Bu})_3)_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (**XXI**·2C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), wobei die Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt sind und die *tert*-Butylgruppen sowie zwei Benzolmoleküle der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt sind.

2.2.3 Synthese von  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**)

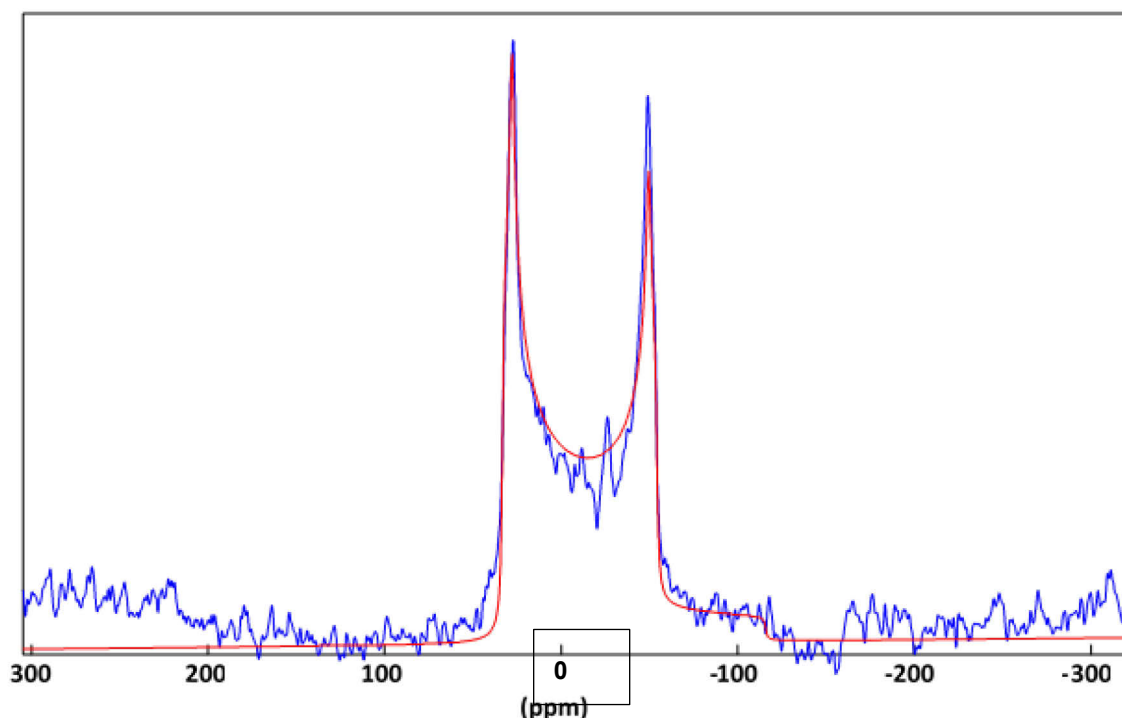
Um in der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  die reaktiven Zwischenstufen stabilisieren zu können, wurde zu den Edukten die Lewis-Base *para*-(Dimethylamin)pyridin (DMAP) gegeben. Wenn die Lösung anschließend auf 80 °C erhitzt wird, ist ebenso die Entwicklung von Wasserstoffgas zu sehen, allerdings tritt keine Gelierung auf. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die Signale von  $\text{Cp}^*\text{H}$ ,  $\text{H}_2$  und der neu gebildeten Verbindung  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**) (siehe Schema **30**), welches auch isoliert werden kann. Es wurde ebenfalls untersucht, ob die Zugabe von DMAP während der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  bei 80 °C zur Bildung weiterer Spezies führt. Es wurden jedoch keine neuen Signale beobachtet, sondern nur die bereits genannten Signale, inklusive denen der unbekannten  $\text{Cp}^*$ - und Al-Spezies. Somit reagiert DMAP trotz einem DMAP:Al Verhältnis von 5:4 nicht mit den unbekannten Verbindungen, sondern vermutlich nur mit bereits gebildetem  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  zu  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**).



Schema **30**: Synthese von  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**).

Das Alumosiloxan **10** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in deuteriertem Benzol ein intensives Signal bei  $\delta = 1.59$  ppm für die *tert*-Butylgruppen und ein zweites Singulett bei  $\delta = 1.88$  ppm für die amingebundenen Methylprotonen. Zwei weitere Resonanzsignale bei  $\delta = 6.20$  ppm und  $\delta = 9.00$  ppm können den *meta*- bzw. *ortho*-ständigen Pyridinprotonen zugeordnet werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der *tert*-Butylgruppen koppelt im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum mit einem Signal bei  $\delta = -97$  ppm in der  $^{29}\text{Si}$ -Domäne. Es konnte zwar kein NMR-Signal für den  $^{27}\text{Al}$ -Kern in Lösung detektiert werden, es war jedoch möglich, eine chemische Verschiebung mittels  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Messung (MAS=Magic Angle Spinning) des Feststoffes zu ermitteln (siehe Abbildung 8).





**Abbildung 8:**  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}'\text{Bu})_3)_3]$  (**10**) (blau) und die modellierte Kurve (rot) (Rotationsfrequenz  $\nu_{\text{rot}} = 20$  kHz).

Die per Modellierung ermittelte isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}} = 55.0$  ppm ist typisch für einen vierfach koordinierten Aluminiumkern.<sup>[60a,b]</sup> Für den zu **10** ähnlichen Aluminiumkomplex  $[(\text{PhCH}_2\text{NH}_2)\text{Al}((\text{OC}_6\text{H}_4)_3\text{N})]$ , welcher drei Phenolgruppen als Substituenten besitzt und durch Benzylamin stabilisiert vorliegt, wird eine chemische Verschiebung von  $\delta = 66$  ppm berichtet.<sup>[81]</sup> Aus der Signalform kann darauf geschlossen werden, dass ein nahezu vollständig axialer elektrischer Feldgradient ( $\eta_Q = 0.05$ ) und eine starke Quadrupolkopplung ( $\nu_Q = 1.669$  MHz) am Aluminiumatom vorliegen, was die in Schema 30 postulierte Struktur unterstützt. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, einen für die Röntgenkristallographie geeigneten Einkristall zu züchten. Bei allen Messungen waren die O'Bu-Gruppen zu stark fehlgeordnet. Das postulierte Strukturmotiv war zwar zu erkennen, jedoch war die Datenqualität nicht ausreichend für eine Veröffentlichung der Struktur.

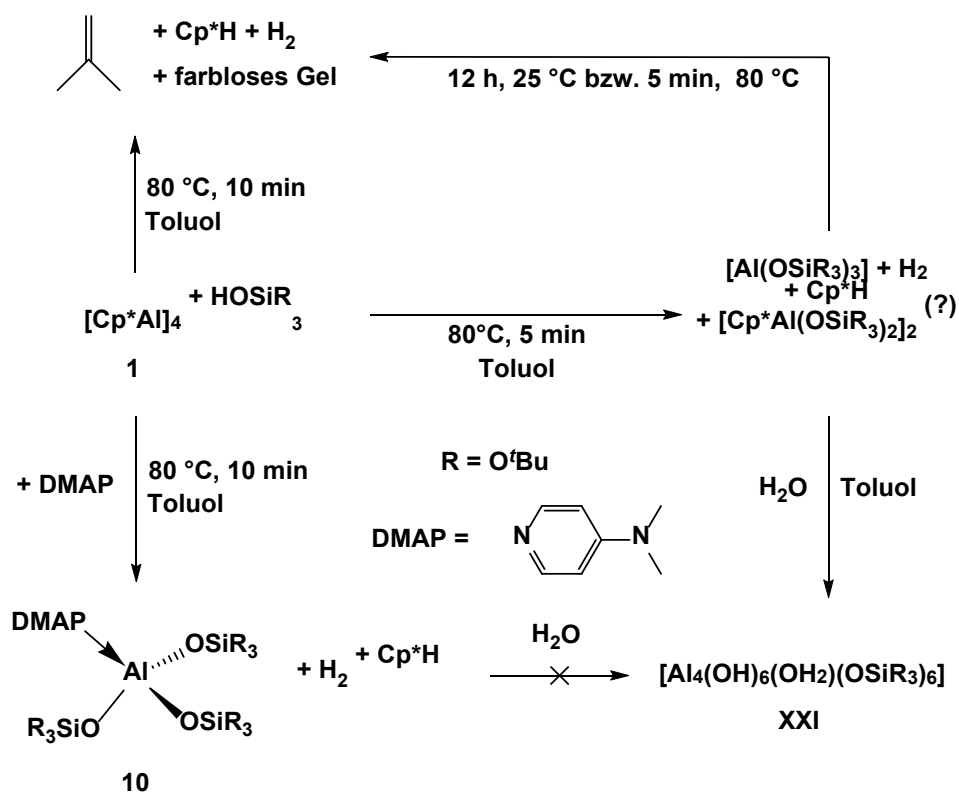
Eine THF-Lösung von  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}'\text{Bu})_3)_3]$  (**10**) wurde mittels ESI-MS untersucht und dabei wurde ein Signal bei  $m/z$  961.56 detektiert, das dem Ion  $[\text{NaAl}(\text{OSi}(\text{O}'\text{Bu})_3)_3(\text{DMAP})]^+$  zugeordnet werden kann. Das Natriumion liegt messbedingt in den verwendeten Eluenten vor.

Das Alumosiloxan **10** wurde auch mittels IR-ATR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei war eine Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 1630 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen. In diesem Bereich werden Schwingungsmoden der Ringatmung des Pyridin beobachtet, wenn dieses an einer Lewis-Säure adsorbiert ist.<sup>[82]</sup> Absorptionsbanden mit ähnlichen Energien werden auch für andere Pyridinderivate, die an einem Aluminiumatom koordiniert vorliegen, berichtet,<sup>[83]</sup> etwa für  $[\text{Et}_2\text{Al}(\eta\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-2-NH})\text{AlEt}_2(4\text{-Me-C}_5\text{NH}_4)]$  ( $1616 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[83b]</sup> oder  $[(\text{Cl})_2\text{Al}(\eta^2\text{-O}_2\text{CPh})(4\text{-Me-C}_5\text{NH}_4)_2]$  ( $1627 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[83e]</sup>

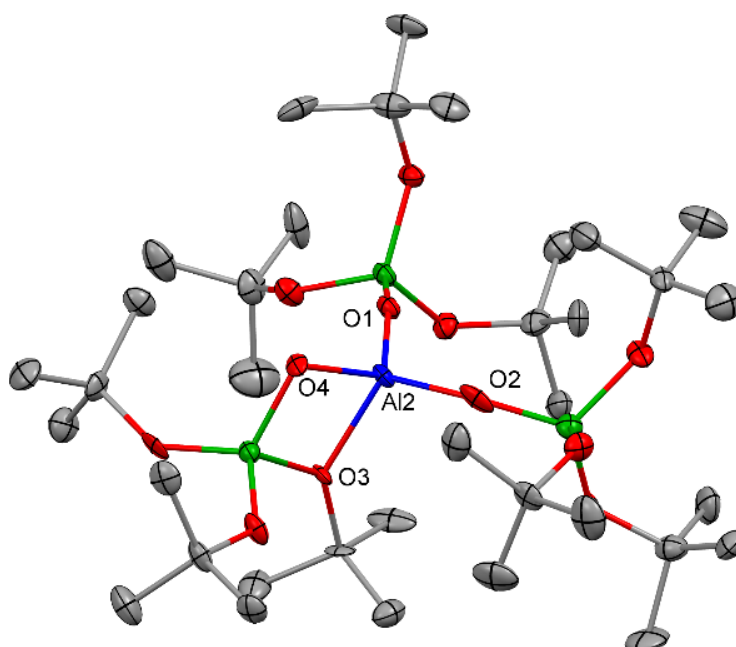
Die Reaktivität von  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**) ist durch den zusätzlichen Liganden stark verändert im Vergleich zu  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$ . Wie bereits weiter oben bei der Synthese erwähnt wurde, ist keine thermische Zersetzung bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet worden. Auch längeres Heizen auf  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  in Toluol für 2 Stunden zeigte keine Anzeichen für eine Zersetzung. Bei Raumtemperatur unterliegt der Feststoff über mehrere Monate keiner Veränderung. Da erste Tests gegenüber stöchiometrischen Mengen an Wasser nur minimale Zersetzung zeigten, wurde der Feststoff an Luft direkt mit Wasser überschichtet und für zwei Tage stehen gelassen. Eine NMR-Untersuchung des Rückstandes nach vorsichtigem Trocknen zeigte auch hier nur geringe Zersetzung ( $<5\%$ ) zu  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ .

Das Reaktionsverhalten des Systems  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**)/ $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ /DMAP lässt sich damit wie in Schema 31 dargestellt zusammenfassen.

Das beobachtete Reaktionsverhalten zeigt, dass sowohl die thermische Zersetzung als auch die Hydrolyseempfindlichkeit von  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  hauptsächlich durch die Lewis-Azidität des Aluminiumzentrums beeinflusst wird. Für  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  ist, in Abwesenheit jeglicher externer Donormoleküle, die Koordination eines der Butoxy-Sauerstoffatome am Aluminium beobachtet worden (siehe O3 in Abbildung 9),<sup>[80]</sup> was vermutlich auch einer der Schlüsselschritte in dessen thermischer Zersetzung ist. Bei Verbindung **10** wird durch die starke Lewis-Base DMAP verhindert, dass eine Koordination der Seitenketten der Silanole bzw. von Wasser am Aluminiumatom auftreten kann. Durch die Wahl der zugegebenen Lewis-Base sollte es somit möglich sein, die Stabilität des Alumosiloxans gegenüber Hitze und Wasser variabel einzustellen.



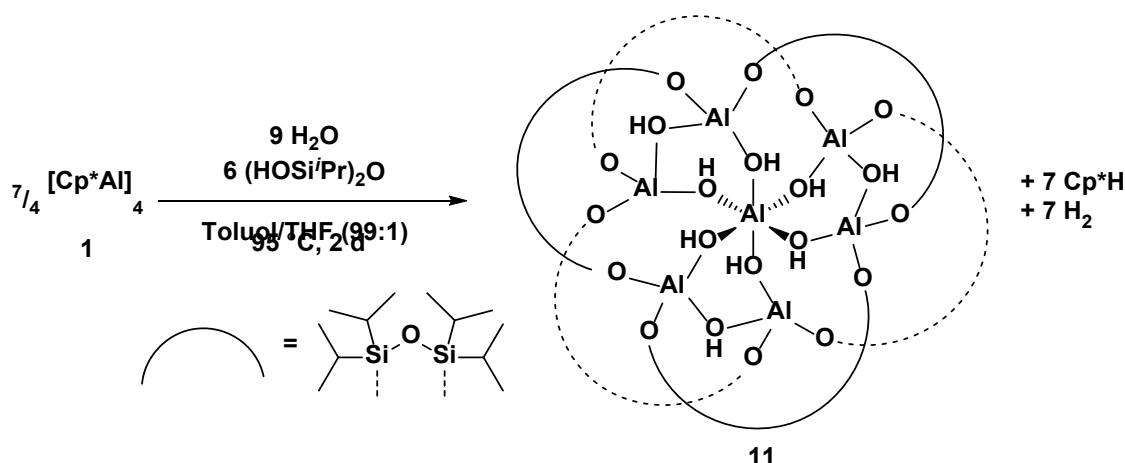
**Schema 31:** Reaktion des Systems  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  ohne (rechter und oberer Pfeil) und mit (links unten) DMAP, sowie das Hydrolyseverhalten der Produkte.



**Abbildung 9:** Struktur im Festkörper von  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$ , veröffentlicht von COPÉRET et al.<sup>[80]</sup>

2.2.4 Synthese von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**)

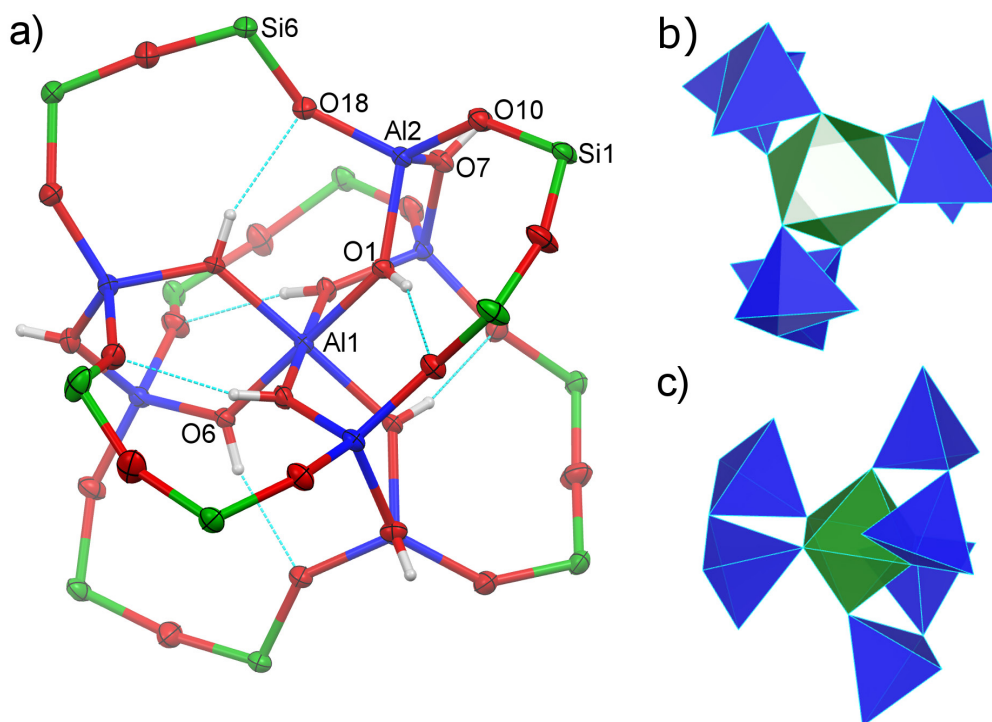
Es wurde auch die Reaktivität von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und Tetra-*iso*-propylsiloxandiol in Gegenwart von Wasser untersucht. Wenn das Reaktionsgemisch ohne Wasser in Toluol auf mindestens 80 °C erhitzt wird, ist eine Gasentwicklung und der Verlust der gelben Farbe von **1** innerhalb von weniger als 5 Minuten zu beobachten. Die Bildung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cp}^*\text{H}$  und unter anderem des Anions  $[\text{Al}((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_2]^-$  konnte dabei NMR-spektroskopisch verfolgt werden. Allerdings entstehen während der Reaktion laut  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum mindestens vier verschiedene Siliciumspezies, welche nicht weiter identifiziert werden konnten. Der Kondensationscluster  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) wird dagegen erhalten, wenn die Reaktionslösung auch Wasser enthält und zwei Tage bei 95 °C gerührt wird (siehe Schema 32). **11** fällt dabei als weißer Feststoff an, welcher gut in THF, mäßig gut in Toluol und gar nicht löslich in Pentan ist.



Schema 32: Synthese von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**).

Die Struktur des Clusters konnte mittels Röntgenkristallographie an einem Einkristall bestimmt werden, der durch langsames Abkühlen einer heiß gesättigten Toluollösung erhalten wurde (siehe Abbildung 10). Ein Problem, das die Strukturaufklärung jedoch immer wieder verhinderte, war, dass die *iso*-Propylgruppen sehr stark fehlordnen können. In diesen Fällen wird die Symmetrie im Kristallgitter zwar scheinbar bis zu einer trigonalen oder sogar kubischen Zelle erhöht, allerdings wird dann nur noch eine Auflösung bis  $\approx 1.3 \text{ \AA}$  erreicht. Die so erhaltene Datenqualität war dann jedoch unzureichend für eine Veröffentlichung. Es gelang erst nach vielen

Kristallisationsversuchen, einen Kristall ausreichender Güte zu erhalten, bei dem nur ein geringer Anteil der *iso*-Propylgruppen fehlgeordnet vorlag.



**Abbildung 10:** a) Struktur im Festkörper von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6] \cdot \text{Toluol}$  (**11**·Toluol), sowie b&c) Polyederdarstellungen der Koordinationsumgebungen (blau =  $\text{AlO}_4$ , grün =  $\text{AlO}_6$ ) der Aluminiumatome aus verschiedenen Perspektiven. Die Schwingungsellipsoide in (a) sind bei einem Wahrscheinlichkeitslevel von 50 % dargestellt. Die *iso*-Propylgruppen der Siliciumatome, sowie das nicht-kordinierende Toluolmolekül wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet. Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind hellblau eingezeichnet.

Der Cluster **11** besteht aus insgesamt sieben Aluminiumatomen, wobei eines in der Mitte (Al1 in Abbildung 10 a) oktaedrisch von sechs Hydroxygruppen (O1, O6, u.w.) koordiniert wird und diese jeweils zu einem der sechs äußeren Aluminiumatome (Al2, u.w.) binden. Diese äußeren Aluminiumatome sind in drei Paaren angeordnet, wobei ein Paar jeweils aus zwei Metallatomen besteht, die über eine externe Hydroxygruppe (O7, u.w.) verbrückt sind. Das zentrale Aluminiumatom Al1 ist fast ideal oktaedrisch koordiniert, die größte Abweichung vom idealen rechten Winkel beträgt nur  $2.3^\circ$ . Die äußeren Aluminiumatome Al2 bis Al7 liegen dagegen in einer verzerrt tetraedrisch koordinierten Geometrie vor, deren Geometrieindizes zwischen  $\tau'_4 = 0.930$ - $0.946$  liegen. Der größte Winkel ist dabei stets derjenige zwischen den Silanolatsauerstoffatomen (O18–Al2–O10 in Abbildung 10 a) und der gegenüberliegende Winkel zwischen den beiden Hydroxygruppen ist der kleinste (O1–Al2–O7 in Abbildung 10 a).

Die Struktur ist auch dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei Ringe besitzt, welche mittels der externen Hydroxygruppen und der mittleren  $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Einheit miteinander verbunden sind. Die Ringe bestehen dabei alternierend aus jeweils drei Aluminiumatomen und drei Siloxandiolateinheiten. Dabei ist eine Siloxandiolateinheit selbst jeweils asymmetrisch, da die sechs internen Hydroxygruppen eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu jeweils einer der  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  Sauerstoffatome (O18 im Gegensatz zu O10) ausbilden. Dadurch sind die Bindungslängen dieses Strukturelements leicht verlängert gegenüber denen ohne intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (siehe Tabelle 1). Die Molekülgeometrie ist dabei rotationssymmetrisch aufgebaut, da senkrecht zu den zwei Ringsystemen durch das mittlere Aluminiumatom eine  $\text{C}_3$ -Achse als nicht-kristallographisches Symmetrieelement verläuft (in Abbildung 10b aus der Bildebene heraus).

**Tabelle 1:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6] \cdot \text{Toluol}$  (**11**·Toluol) und  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6] \cdot (3\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1.5}$  (**11**·(3THF·H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>)

	<b>11</b> ·Toluol <sup>[a]</sup>	<b>11</b> ·(3THF·H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub>
$\text{O}_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})\text{AlO}_3$	1.823(1)	1.796(2)
$\text{Si}-\text{OAl}$	1.620(1)	1.605(3)
<sup>[b]</sup> $\text{Si}-\text{OAl}$	1.634(1)	1.616(3)
$\text{AlI}-\text{O}(\text{H})\text{AlO}_3$	1.893(1)	1.896(2)
$\text{O}_3\text{Al}-\text{O}(\text{H})\text{AlI}$	1.771(1)	1.769(2)
$\text{Al}-\text{OSi}$	1.698(1)	1.699(3)
<sup>[b]</sup> $\text{Al}-\text{OSi}$	1.717(1)	1.722(3)

[a] durchschnittliche Bindungslänge der chemisch äquivalenten Bindungen

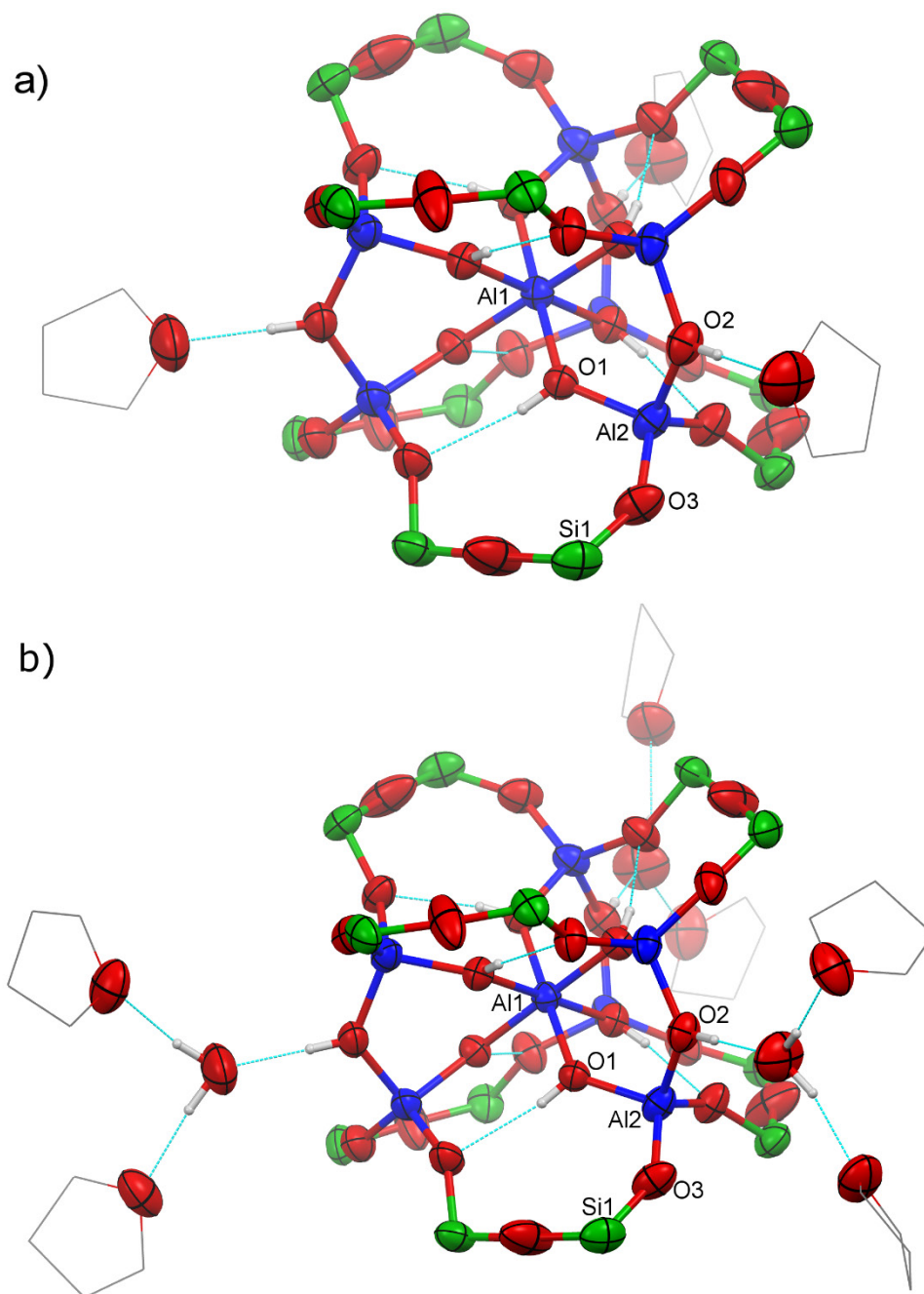
[b] mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen am Sauerstoffatom

Die Verknüpfung der äußeren, tetraedrischen Aluminiumatome in **11** ist ungewöhnlich, da formell gegen die Löwenstein-Regel verstoßen wird.<sup>[7]</sup> Wie in der Einleitung beschrieben, ist diese jedoch „nur“ eine empirische Regel und Berechnungen zeigten, dass vor allem Protonen als Kation durchaus in der Lage sein sollten, Löwenstein-verbotene Struktur motive zu stabilisieren.<sup>[13-15]</sup> Ein solches Verhalten wurde auch für einige wenige andere Cluster beobachtet. Wenn diesen weitere Äquivalente Wasser zugegeben wurden, bildeten sich größere Cluster, welche dann wieder der Löwenstein-Regel entsprachen.<sup>[9,27]</sup>

Die einzige vergleichbare Struktur in der Literatur zu  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) ist die der Verbindung  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSiPh}_2)_2\text{O})_6] \cdot (\text{Et}_2\text{O})_3$  (**X**·3Et<sub>2</sub>O) (siehe Schema 5 in der Einleitung). Bei dem Cluster **X** liegt das gleiche Al/O/Si Grundgerüst vor, allerdings sind Phenylreste an den Siliciumatomen gebunden und drei Diethylethermoleküle an den externen Hydroxygruppen koordiniert.<sup>[25d]</sup> Wie in Kapitel 1.1 der Einleitung beschrieben, wurde Verbindung **X** durch Hydrolyse des Clusters  $[\text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{O}(\text{Ph}_2\text{SiO})_2)_4]$  (**VIII**) erhalten, welcher einen Siloxandiol stabilisierten  $[\text{Al}(\text{OH})]_4$ -Vierring enthält. Das Alumosiloxan **X** konnte nur per Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert werden und die Gütequalität dieser Messung und der Auslenkungsparameter sind nicht ausreichend, um detailliertere Vergleiche durchzuführen.

Es gelang auch, einen für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneten Einkristall aus einer wässrigen THF-Lösung von **11** zu erhalten (siehe Abbildung 11). Dabei liegt in diesem Fall in der Kristallstruktur eine höhere Symmetrie als bei **11**·Toluol vor, die gefundene Struktur  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6] \cdot (3\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1.5}$  (**11**·(3THF·H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $R\bar{3}c$ .

Es ist das gleiche Grundgerüst wie bei **11**·Toluol zu beobachten, jedoch sind nun zusätzlich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Dabei können aber durch eine Fehlordnung zwei verschiedene Struktur motive als Wasserstoffbrückenakzeptoren vorliegen. Im ersten Fall ist ein THF-Molekül (55 %, Abbildung 11a) der Akzeptor, im zweiten Fall ist es ein H<sub>2</sub>O-Molekül (45 %, Abbildung 11b). Dieses bildet selbst wiederum zu zwei THF-Molekülen jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung aus. Die Bindung der Lösemittelmoleküle ist dabei eher schwach ausgeprägt, denn wenn eine THF-Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) getrocknet wird und der Rückstand in Toluol gelöst wird, werden anschließend Kristalle von **11**·Toluol erhalten statt **11**·(THF)<sub>3</sub>. Die Ursache dafür dürfte vor allem sterischer Natur sein, da die externen Hydroxygruppen durch die *iso*-Propylgruppen fast vollständig verdeckt sind.



**Abbildung 11:** Struktur im Festkörper von a)  $[Al_7(OH)_9(OSiPr_2O)_6] \cdot (THF)_3$  ( $11 \cdot (THF)_3$ ) und b)  $[Al_7(OH)_9(OSiPr_2O)_6] \cdot (H_2O \cdot 2THF)_3$  ( $11 \cdot (H_2O \cdot 2THF)_3$ ), wobei bei beiden die Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeitslevel dargestellt wurden. Der Übersichtlichkeit halber wurden die *iso*-Propylreste und die Wasserstoffatome der THF-Moleküle nicht bzw. die THF-Kohlenstoffatome als Gerüst dargestellt.

Auch wenn der Anteil an  $11 \cdot (H_2O \cdot 2THF)_3$  bei verschiedenen Messungen variierte, so gelang es nicht, durch Zugabe von mehr Wasser diesen über 45 % zu erhöhen. Ein vergleichbarer Effekt wurde bei einer Analyse von hunderten Kristallstrukturen der CCDC gefunden. Dabei wurde nach Molekülen gesucht, welche trotz starker

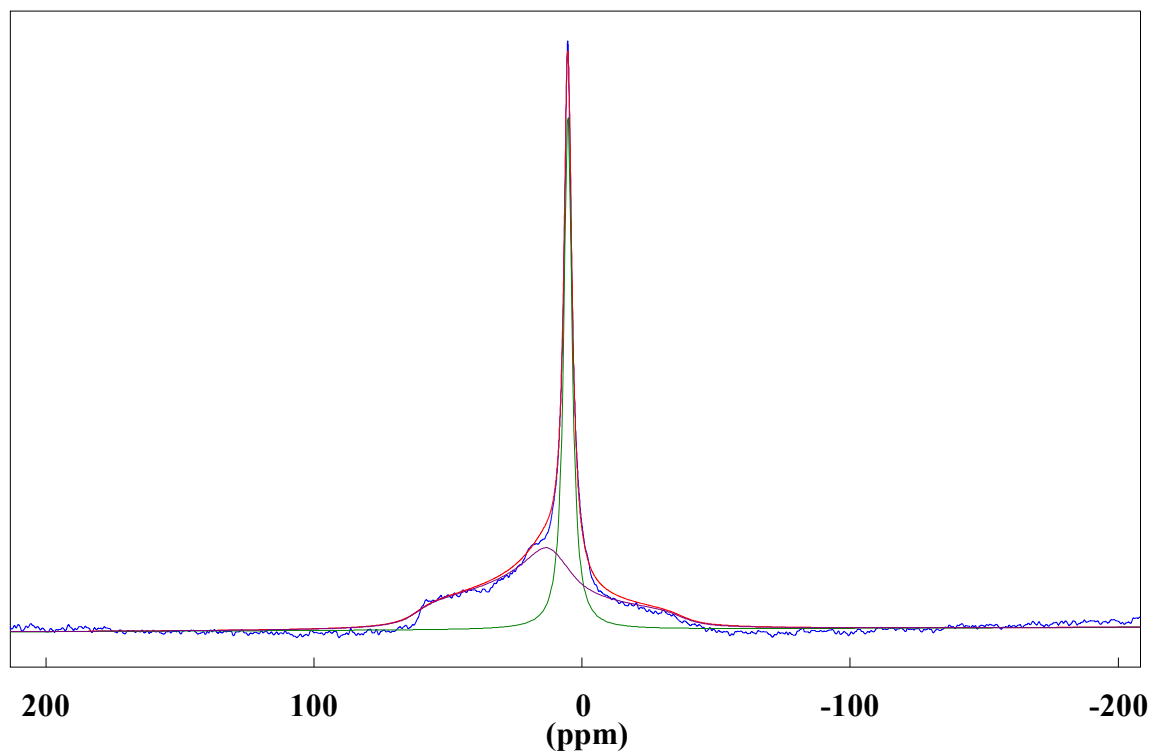


Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren und -donatoren keine Paare bilden. Eine der gefundenen Ursachen war, dass eine hohe Packungsdichte, und die damit erhöhte Anzahl an van-der-Waals-Kontakten zwischen den Molekülen, bevorzugt ist gegenüber der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[84]</sup>

Das ATR-IR-Spektrum von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) zeigt eine breite Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 3560\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ , welche OH-Bindungen zugeordnet werden können, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.<sup>[85]</sup>

$^{29}\text{Si}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen von **11** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zeigen Signale für zwei chemisch nicht-äquivalente Siliciumatome bei  $\delta = -23.0\text{ ppm}$  bzw.  $\delta = -24.6\text{ ppm}$ . Diese Beobachtung ist ein weiteres Zeichen für den Effekt der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, welche nur die Hälfte der zwölf Siliciumatome beeinflussen. Dementsprechend zeigen auch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Verbindung **11** mehr als nur einen Signalsatz für die *iso*-Propylgruppen. Die Methylgruppen an diesen zeigen acht Signale im Bereich  $\delta(^{13}\text{C}) = 20\text{--}18\text{ ppm}$  aufgrund von Prochiralität und der verringerten Symmetrie durch die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen. Aus den gleichen Gründen erzeugen die CH-Gruppen vier Signale im Bereich  $\delta(^{13}\text{C}) = 17\text{--}15\text{ ppm}$ . Die Signale der *iso*-Propylgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen als Multipletts im typischen Bereich für Alkylprotonen bei  $\delta = 1.21\text{--}0.79\text{ ppm}$ . Neben diesen Signalen werden auch zwei verbreiterte Signale bei  $\delta = 7.87$  bzw.  $5.55\text{ ppm}$  im Integralverhältnis von 3:6 für die äußeren bzw. inneren Hydroxygruppen detektiert.

Eine  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Messung einer  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung des Clusters **11** zeigt nur ein scharfes Signal bei  $\delta = 5.2\text{ ppm}$  ( $\omega_{1/2} \approx 15\text{ Hz}$ ) für die zentrale  $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Einheit, was eine typische Signallage und –form für hochsymmetrische  $\text{AlO}_6$ -Strukturen ist.<sup>[60b]</sup> Die Signale der vierfach koordinierten Aluminiumatome sind aufgrund des Quadrupolkerns und der asymmetrischen Geometrie zu stark verbreitert, um sie in Lösung zu detektieren. Es gelang jedoch durch eine  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Messung des Feststoffes beide Signale zu messen (siehe Abbildung 12).

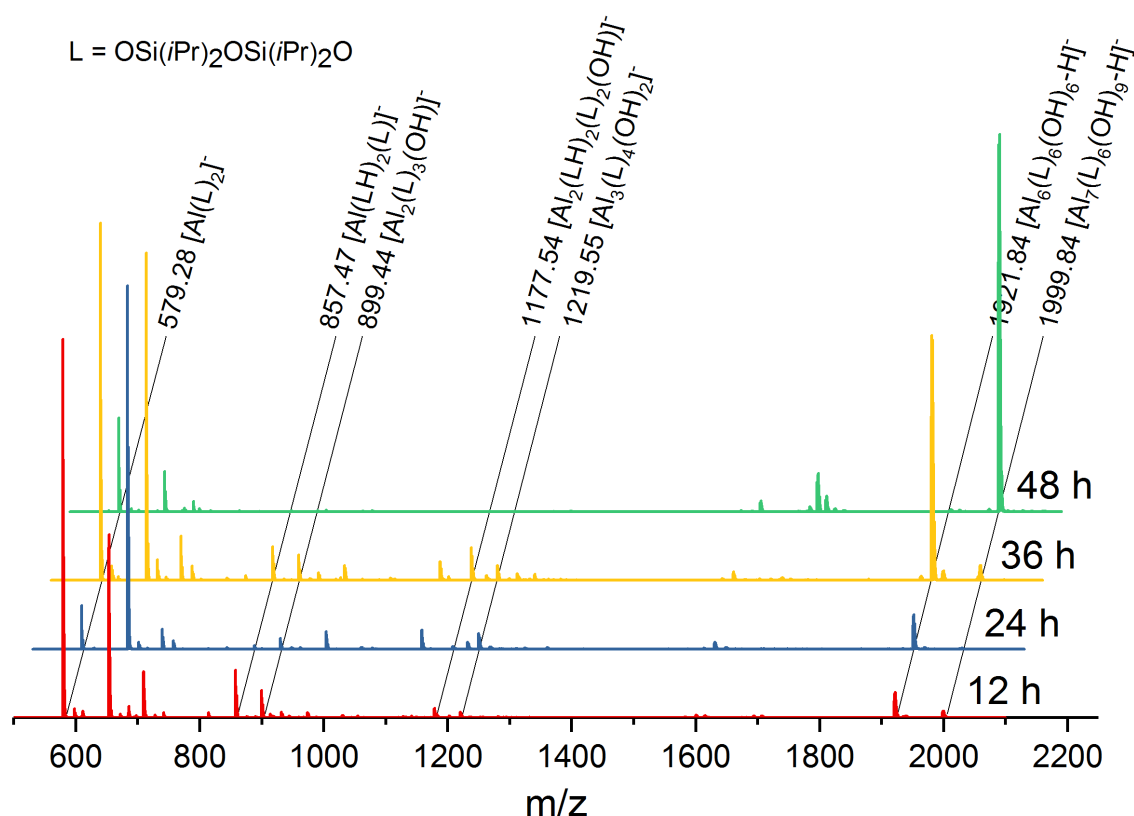


**Abbildung 12:**  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) (blau) und die modellierten Kurven der einzelnen Signale (lila, grün) sowie deren kombinierte Fitgerade (rot) (Rotationsfrequenz  $\nu_{\text{rot}} = 25$  kHz).

Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Daten und dem berechneten Modell erreicht, indem ein Signal bei  $\delta_{\text{iso}} = 5.3$  ppm mit Gaussform ( $\omega_{1/2} \approx 500$  Hz) und ein zweites Signal bei  $\delta_{\text{iso}} = 61.7$  ppm mit einer Quadrupolkopplung von  $\nu_Q = 1.175$  MHz und einem nicht-axialen elektrischen Feldgradienten ( $\eta_Q = 1.00$ ) modelliert wird. Das hochfeldverschobene Signal kann dabei mit einer Gaussform gut beschrieben werden, weil die Quadrupolkopplung beim zentralen Aluminiumatom Al1 vernachlässigt werden kann, da die Hydroxygruppen quasi äquivalent und zentrosymmetrisch verteilt vorliegen (siehe Abbildung 10a & Abbildung 11). Die äußeren sechs Aluminiumatome dagegen besitzen laut der Strukturen im Festkörper verzerrt tetraedrische Struktur motive, wobei die vier verschiedenen Sauerstoffatome sich auch strukturell jeweils voneinander unterscheiden. Die isotrope chemische Verschiebung bei  $\delta_{\text{iso}} = 61.7$  ppm ist im üblichen Bereich für vierfach sauerstoffkoordinierte Aluminiumatome.<sup>[60b]</sup>

Eine ESI-MS-Messung einer THF-Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) offenbarte Signale bei  $m/z$  1999.85 für das  $[\text{M} - \text{H}]^-$  Anion mit dem erwarteten Isotopenmuster (siehe Abbildung 14 auf Seite 57).

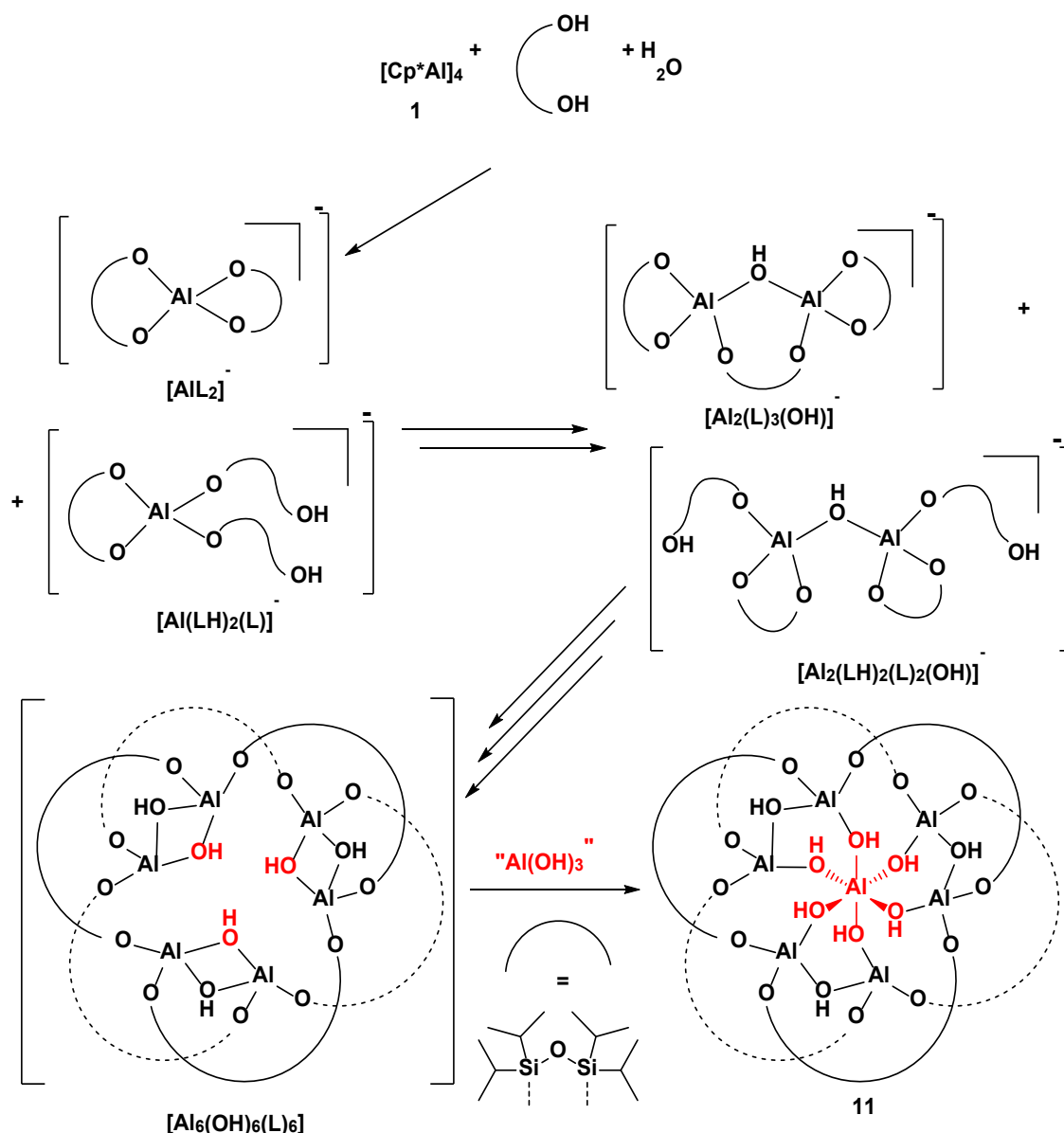
Um einen genaueren Einblick in die Bildung des Clusters  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) zu erhalten, wurden Reaktionslösungen von **11** mittels ESI-MS untersucht, nachdem diese bei 95 °C für 12, 24, 36 bzw. 48 Stunden gerührt wurden (siehe Abbildung 13). Es war dabei nicht möglich, alle Untersuchungen an derselben Reaktionslösung durchzuführen, da durch die Probenentnahme die Bildung des Clusters **11** gestört wurde. Wenn eine Probenentnahme stattfand, konnte in dieser Reaktionslösung nach 48 Stunden keine Bildung des Clusters **11** beobachtet, was bei den verschlossen gebliebenen, störungsfreien Proben jedoch der Fall war. Alle Messungen zeigten Signale für mehrere einfach negativ geladene Alumosiloxancluster mit unterschiedlichen Intensitäten. Im positiven Messmodus wurden dagegen nur schwache Signale gefunden, welchen keine chemisch sinnvollen Summenformeln zugewiesen werden konnten.



**Abbildung 13:** ESI-MS Daten von verschiedenen lange gerührten Reaktionslösungen von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) mit Beschriftung der identifizierbaren Signale.

Die Daten nach 12 Stunden Reaktionszeit zeigten Signale vor allem für kleinere Cluster wie  $[\text{Al}(\text{L})_2]^-$  ( $\text{L} = \text{OSi}^i(\text{Pr})_2(\mu\text{-O})\text{Si}^i(\text{Pr})_2\text{O}$ ) oder  $[\text{Al}(\text{LH})_2(\text{L})]^-$ , während bei längerer Reaktionszeit (nach 24 bzw. 36 Stunden) die Intensität von Clustern mit höheren  $m/z$ -Werten ( $[\text{Al}_2(\text{L})_3(\text{OH})]^-$ ,  $[\text{Al}_2(\text{LH})_2(\text{L})_2(\text{OH})]^-$ ,  $[\text{Al}_3(\text{L})_4(\text{OH})_2]^-$ ,  $[\text{Al}_6(\text{L})_6(\text{OH})_6\text{-H}]^-$ ) ansteigen. Es wurden keine Signale für leichtere Cluster als  $[\text{Al}(\text{L})_2]^-$  detektiert. Nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden wird das intensivste gemessene Signal durch die deprotonierte Form von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) verursacht. Anhand des Abstandes im Isotopenmusters ( $\Delta m/z = 1$ ) lässt sich feststellen, dass immer nur einfach negativ geladene Ionen detektiert wurden. Dies könnte entweder daran liegen, dass weitere Deprotonierung unter den Messbedingungen energetisch ungünstig ist oder dass mehrfach deprotonierte Spezies einen sehr schnellen Zerfallsmechanismus durchlaufen. Besonders interessant bei der Bildung von **11** ist vor allem das Signal bei  $m/z$  1921.84. Das Masse/Ladung-Verhältnis und das Isotopenmuster des Signals passen zu dem Anion  $[\text{Al}_6(\text{OH})_5(\text{O})((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]^-$ . Dieses unterscheidet sich zu der deprotonierten Form von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) um die Masse einer  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Einheit. Es ist auch bereits nach 12 Stunden das Signal von  $[\text{Al}_6(\text{OH})_5(\text{O})((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]^-$  zu beobachten und dessen Intensität wächst an bis zur Messung nach 36 Stunden, wonach es vermutlich bei der Bildung von **11** verbraucht wird. Die Signale von **11** sind zwar bereits schwach vorher zu beobachten, jedoch findet der Großteil der Reaktion erst nach 36 Stunden statt. Somit liegt es nahe anzunehmen, dass die Bildung des  $[\text{Al}_6(\text{OH})_5(\text{O})((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]^-$ -Clusters ein wichtiger Zwischenschritt ist. Mittels einer  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung einer Reaktionslösung nach 24 Stunden konnte ebenso nachgewiesen werden, dass die Synthese ein mehrstufiger Prozess ist. Es wurden mehrere scharfe Singulets im Bereich von  $\delta = 10\text{-}4$  ppm beobachtet, welche sehr wahrscheinlich durch die Hydroxygruppen verschiedener Alumosiloxancluster verursacht werden. Eine Isolierung der einzelnen Spezies und damit eine genauere Zuordnung der Signale war aufgrund der vermutlich sehr ähnlichen Strukturen und damit auch Löslichkeits-, sowie NMR-Verhalten jedoch nicht erfolgreich.

Basierend auf den verschiedenen beobachteten Masse/Ladung-Verhältnissen, wird in Schema 33 ein Mechanismus zur Bildung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) mit möglichen Strukturformeln der Zwischenschritte postuliert.



**Schema 33:** Mögliche Reaktionsfolge zur Darstellung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]^-$  (11) auf Basis von ESI-MS Untersuchungen der Reaktionslösungen. Die Strukturen in eckigen Klammern wurden ausgehend von den detektierten Masse/Ladung-Verhältnissen und Isotopenmustern postuliert.

Wie auch durch die verschwindende gelbe Farbe und das Aussetzen der Gasreaktion zu erkennen ist, wird die subvalente Aluminiumspezies **1** innerhalb von fünf Minuten umgesetzt, wobei zuerst nur einkernige Aluminiumverbindungen entstehen. Dabei werden Cluster mit einer unterschiedlichen Anzahl an Siloxandioltliganden gebildet ( $[\text{Al}(\text{L})_2]^-$  &  $[\text{Al}(\text{L})(\text{LH})_2]^-$ ). Die freien Hydroxygruppen der Liganden können dann andere Aluminiumatome binden und dadurch zur Bildung größerer Cluster beitragen. Dabei können sich dann auch wieder „geschlossene“ Struktur motive, wie  $[\text{Al}_2(\text{L})_3(\text{OH})]^-$

in Schema 33, bilden, aber auch „offene“ Cluster (z.B.  $[\text{Al}_2(\text{LH})_2(\text{L})_2(\text{OH})]^-$ ), welche durch ihre nur einseitig gebundenen Siloxandiolliganden erneut weitere Aluminiumatome binden können. Dieses Wachstum führt schließlich zur Ausbildung der beiden „äußeren“ Ringe. Die in Schema 33 dargestellte Struktur für den  $[\text{Al}_6(\text{OH})_6((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  Cluster ist die plausibelste Struktur, da in diesem Fall die Strukturänderung zum finalen Produkt geringfügig ist, keine ungewöhnlichen Koordinationsumgebungen am Aluminium (3 oder 5) vorliegen und die schwer zu erreichende freie Position im Inneren auch erklären würde, warum dieser letzte Schritt so langsam und erst zum Schluss stattfindet. Auf Grund der Anzahl an Liganden und der einfach negativen Ladung in den detektierten Ionen kann davon ausgegangen werden, dass nur vierfach koordinierte Aluminiumatome in den postulierten Strukturen vorliegen.

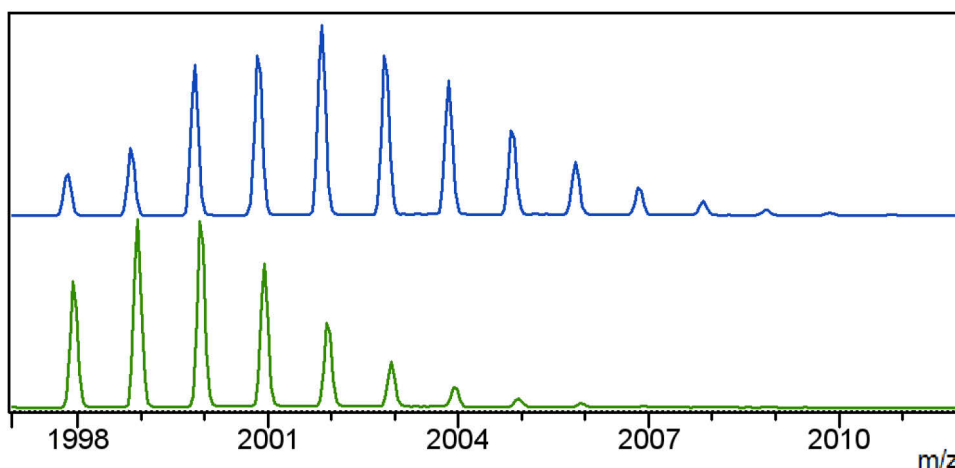
Verantwortlich für dieses ungewöhnliche Verhalten ist sehr wahrscheinlich der Siloxandiollatligand, da durch dessen Geometrie nur bestimmte Bindungssituationen zugänglich sind und die *iso*-Propylgruppen auch sterisch anspruchsvoll sind. Werden strukturell einfachere bzw. flexiblere Silanolliganden verwendet, so werden meistens Cluster mit mehreren oktaedrisch koordinierten Aluminiumatomen im Zentrum erhalten und tetraedrische Aluminiumatome kommen nur an den Rändern der Struktur vor und sind auch nicht untereinander verbrückt.<sup>[24,25d,27,41]</sup> Das  $\text{Al}_{13}$ -Kegginion ist eine bekannte Ausnahme hiervon, denn bei diesem wird ein  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -Tetraeder von vier  $[\text{Al}_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ -Einheiten, welche selbst aus Oktaedern aufgebaut sind, umgeben.<sup>[86]</sup>

Bei den vorgestellten Strukturen ist zu beachten, dass in Lösung vermutlich keine getrennten Ionenpaare, sondern die entsprechenden protonierten Formen vorliegen. Eine wichtige Einschränkung bei der Interpretation der Ergebnisse der Massenspektren ist, dass die detektierten Spezies erst durch Umlagerungen und Fragmentierungen während der Messung im Gerät (z.B. bei der Ionisierung) gebildet worden sein könnten. Zusätzlich können Verbindungen, welche nicht oder nur sehr schlecht Ionen bilden, mit dieser Methode nicht oder nur sehr schwer nachgewiesen werden. Daher geben die in Schema 33 dargestellten Ionen nur jene Teilschritte der Bildung des Clusters **11** wieder, welche in Lösung höher konzentriert vorliegen und leicht zu ionisieren sind.

### 2.2.5 Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ (**11**) gegenüber $\text{H}_2\text{O}$

Nachdem der Cluster  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) charakterisiert wurde, sollte nun dessen Reaktivitätsverhalten gegenüber unterschiedlichen Arten von Verbindungen wie etwa Wasser, Basen oder Methanol untersucht werden.

Um das Hydrolyseverhalten des Alumosiloxans **11** aufzuklären, wurde Verbindung **11** in THF gelöst und ein Überschuss an 50 %  $^{18}\text{O}$ -Isotopen angereichertem Wasser zu dieser Lösung gegeben. Nach einer Standzeit von einer Woche bei Raumtemperatur wurde die Lösung mittels ESI-MS analysiert. Dabei wurden Signale bei  $m/z$  1999.85, 2001.84, 2003.84 und 2005.84 gemessen, welche den Summenformeln  $[\text{Al}_7(\text{OH})_{9-x}(^{18}\text{OH})_x((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  ( $x = 0-3$ ) zugeordnet werden können (siehe Abbildung 14).



**Abbildung 14:** ESI-MS Daten von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) vor (unten, grün) und eine Woche nach Zugabe von  $^{18}\text{O}$ -Isotopen angereichertem Wasser (oben, blau).

Es wurde folglich der Einbau von bis zu drei  $^{18}\text{O}$ -Atomen in die Struktur des Clusters **11** beobachtet, was nur durch einen Austausch mit den in Lösung vorhandenen Wassermolekülen erklärt werden kann. Die Reaktionslösung wurde bis zur ersten Messung unter Schutzgas gelagert und anschließend unter Luft gehandhabt. Nach einer weiteren Standzeit von 5 bzw. 21 Tagen wurden erneut ESI-MS Messungen der Lösung vorgenommen (siehe Tabelle 2).

**Tabelle 2:** Anteil an eingebauten  $^{18}\text{O}$ -Atomen in  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) nach verschiedenen Zeitabständen.

Anz. $^{18}\text{O}$	1 Woche, inert	5 d, Luft	21 d, Luft
0	26 %	87 %	93 %
1	45 %	13 %	7 %
2	24 %	-	-
3	5 %	-	-

Dabei ist, wie erwartet, eine Abnahme der Markierung mit  $^{18}\text{O}$ -Atomen zu beobachten gewesen, da THF hygroskopisch ist und dadurch der Anteil an nicht isotopenmarkiertem Wasser in der Lösung mit der Zeit ansteigt. Dies ist auch ein Beweis dafür, dass es sich um einen reversiblen Austausch mit Wasser handelt.

Der Einbau von maximal drei  $^{18}\text{O}$ -Atomen ist bereits ein Hinweis darauf, dass vermutlich nur die äußeren Hydroxygruppen mit Wasser austauschen. Da in diesem Fall aus einem Masse/Ladung-Verhältnis jedoch nicht uneindeutig auf die Struktur geschlossen werden konnte, wurde der Austausch mit Wasser auch NMR-spektroskopisch analysiert. Zu diesem Zweck wurde zu einer Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  ein Überschuss  $\text{D}_2\text{O}$  gegeben und die Lösung vier Stunden später mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Intensität des Signals der äußeren Hydroxygruppen ist stark verringert gegenüber dem Signal der inneren Hydroxygruppen. Dieses Signal ist dagegen unverändert in seinem Intensitätsverhältnis gegenüber den Signalen der *iso*-Propylprotonen. Der Intensitätsverlust des Signals der äußeren Hydroxygruppen kann zwar sowohl durch einen H/D-Austausch, als auch durch den Austausch der OH-Gruppe mit den  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekülen erklärt werden, da allerdings keine Änderung bei dem Signal der inneren Hydroxygruppen festgestellt wurde, tauschen diese nicht mit Wasser aus. Längeres Heizen ändert das Verhältnis der NMR-Signalintensitäten ebenfalls nicht. Ein Austausch mit  $^{17}\text{O}$ -angereichertem Wasser wurde ebenso durchgeführt, jedoch konnten keine Signale im  $^{17}\text{O}$ -NMR-Spektrum detektiert werden.

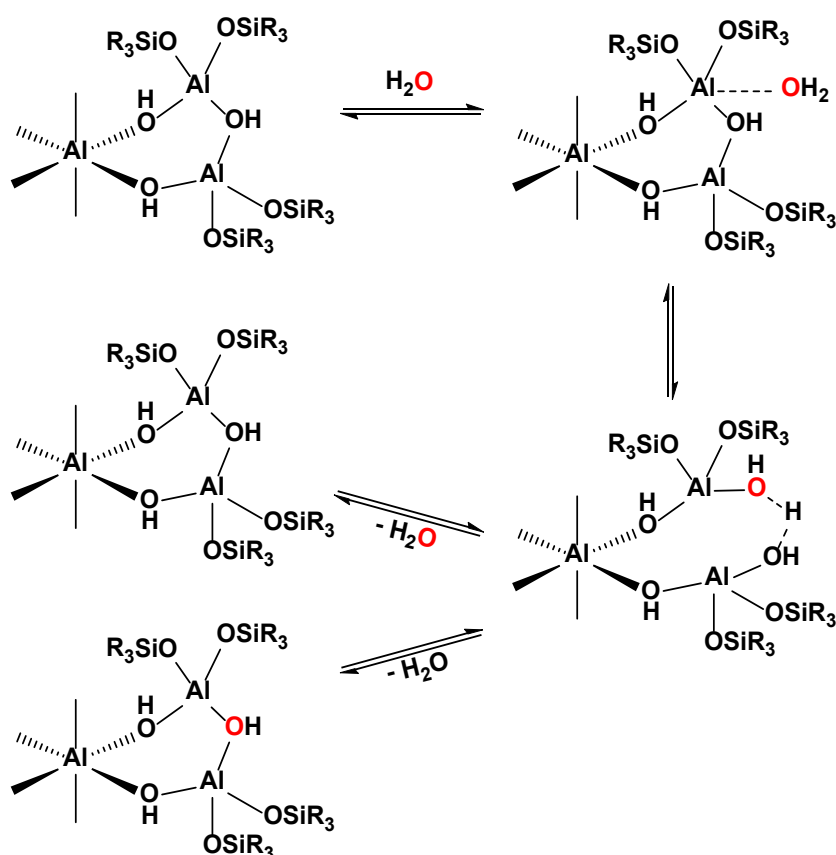
Aus dem Austausch mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  kann geschlossen werden, dass nur die drei äußeren Hydroxygruppen des Clusters **11** mit Wassermolekülen im Lösemittel austauschen können. Ein derartiger Austausch der Sauerstoffatome bei Raumtemperatur ist schon lange bekannt für oktaedrisch koordinierte Aluminiumverbindungen (z.B.  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$  in wässriger Lösung),<sup>[87]</sup> jedoch ist ein Austausch an tetraedrisch



koordinierten Aluminiumatomen in Clustern bisher nur in einem weiteren Fall beobachtet worden. In bisher nicht veröffentlichten Ergebnissen im Arbeitskreis LIMBERG wurde parallel zu den Arbeiten an dieser Doktorarbeit bei einem ähnlichen Cluster ebenfalls ein Austausch der Hydroxygruppen mit Wasser festgestellt.<sup>[88]</sup> Bei Zeolithen müssen wesentlich extremere Bedingungen herrschen, damit ein Sauerstoffisotopenaustausch beobachtet werden kann. Üblicherweise werden Untersuchungen dazu im Bereich von 100-400 °C durchgeführt.<sup>[26,89]</sup>

Da kein vergleichbarer Austausch, wie er beim Cluster **11** nachgewiesen wurde, bisher bekannt ist, gibt es bisher auch keine Untersuchungen zu dem Mechanismus des Sauerstoffaustausches an tetraedrischen Aluminiumatomen. RUSTAD und CASEY führten Molekulardynamiksimulationen zum Austauschmechanismus der OH-Brücken zwischen zwei  $\text{AlO}_6$ -Einheiten im  $\text{Al}_{13}$ - $\epsilon$ -Kegginion mit Wasser durch.<sup>[90]</sup> Dabei werden zuerst zwei  $\text{AlO}_5$ -Spezies gebildet, wobei eine von ihnen anschließend Wasser koordiniert, dann eine  $\mu^2\text{-H}_3\text{O}_2^-$  Brücke ausbildet und eines der beiden Sauerstoffatome der Brücke als  $\text{H}_2\text{O}$  wieder frei gesetzt wird. Es kann in Analogie zu den berechneten Reaktionsabläufen für oktaedrische Systeme ein Mechanismus für den Austausch am Cluster **11** postuliert werden (siehe Schema 34), jedoch sollten für verlässlichere Ergebnisse Berechnungen für die  $\text{AlO}_4$ -Systeme angefertigt werden.

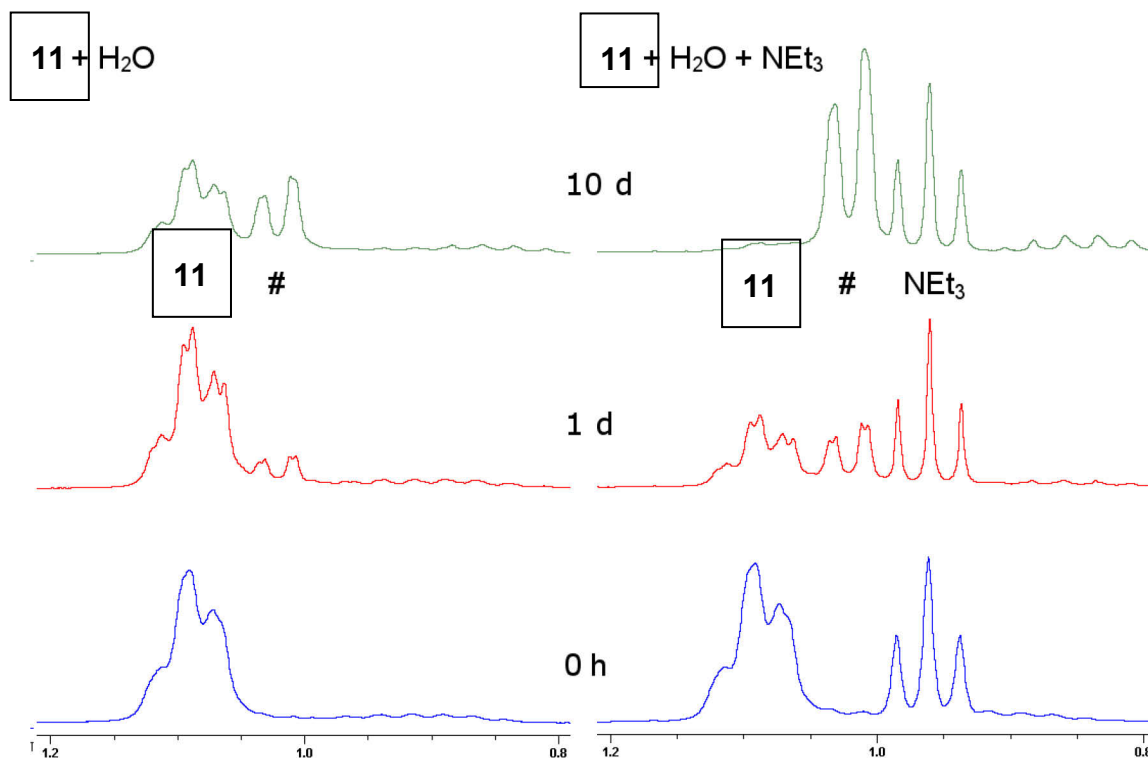
Für die äußeren Aluminiumatome der Verbindung **11** ist es wahrscheinlich, dass als erster Schritt ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül an einem der Metallatome koordiniert und dadurch eine  $\text{AlO}_5$ -Spezies gebildet wird. Die verbrückende Hydroxygruppe bildet anschließend mit dem koordinierten Wassermolekül eine  $\mu^2\text{-H}_3\text{O}_2^-$ -Brücke zwischen den benachbarten Aluminiumatomen aus. Anschließend findet die Dissoziation eines Wassermoleküls statt. Je nachdem welches der Sauerstoffatome dabei gebunden bleibt, besteht eine ca. 50 % Chance, dass wirklich ein Austausch stattfand und das neue Sauerstoffatom eingebaut wird.



**Schema 34:** Möglicher Mechanismus des H<sub>2</sub>O-Austausches an [Al<sub>7</sub>(OH)<sub>9</sub>((OSi<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (**11**).

Dass bis zum Anfang dieser Arbeit, mit der beschriebenen Ausnahme, ein Austausch von Sauerstoffatomen an tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen in molekularen Verbindungen unbekannt war, liegt sicherlich auch darin begründet, dass üblicherweise bei Wasserzugabe eine Zersetzung der Cluster einsetzt oder sich durch Hydrolyse und Kondensation noch größere Strukturen ausbilden. Vermutlich sind die sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen in [Al<sub>7</sub>(OH)<sub>9</sub>((OSi<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (**11**) dafür verantwortlich, dass keine Interaktion des Wassers mit dem inneren Clustergerüst möglich ist und dadurch die Struktur wesentlich stabiler ist, als die vieler anderer Aluminiumcluster. Allerdings wird die Verbindung **11** dennoch langsam von Wasser zersetzt. Wenn eine [D<sub>8</sub>]THF-Lösung von **11** mit einem 100-fachen Überschuss an Wasser versetzt und die Reaktionslösung mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt wird, ist innerhalb von 10 Tagen eine Intensitätsabnahme der Signale von **11** und dafür die Bildung der Signale des freien Siloxandiols (HOSi<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O zu beobachten. Diese Reaktion ist nach 10 Tagen jedoch noch nicht abgeschlossen, sondern zu gerade einmal rund 30 % fortgeschritten (siehe Abbildung 15 links). Sie läuft jedoch wesentlich schneller ab, wenn

der pH-Wert der Lösung ins Basische verschoben wird. Dazu wurde zu einer äquivalent hergestellten wässrigen  $[D_8]$ THF-Lösung von **11** zusätzlich fünf Äquivalente  $NEt_3$ , bezogen auf **11**, zugegeben. Diese Reaktionslösung wurde ebenso mittels  $^1H$ -NMR-Spektroskopie analysiert und es zeigte sich, dass der Cluster **11** sich nach zehn Tagen nahezu vollständig zersetzt hat (siehe Abbildung 15 rechts).



**Abbildung 15:** Ausschnitt der  $^1H$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $[Al_7(OH)_9((OSi^iPr_2)_2O)_6]$  (**11**) mit  $H_2O$  (links) bzw. **11** und  $H_2O + NEt_3$  (rechts) nach verschiedenen Reaktionszeiten. Im Ausschnitt sind jeweils die Signale der  $CH_3$ -Gruppen von **11**,  $NEt_3$  bzw. dem freien Siloxandiol (#) zu sehen.

### 2.2.6 Reaktivität von $[Al_7(OH)_9((OSi^iPr_2)_2O)_6]$ (**11**) gegenüber Basen

Da die Zersetzung von  $[Al_7(OH)_9((OSi^iPr_2)_2O)_6]$  (**11**) vom pH-Wert abhängig ist, wurde das Verhalten von **11** gegenüber verschiedenen Basen und Essigsäure geprüft.

Zuerst wurde die Reaktivität gegenüber Triethylamin untersucht, um dessen Einfluss bei der in Abbildung 15 dargestellten Zersetzung zu klären.  $^1H$ -NMR-Spektroskopie einer mit 20 Äquivalenten an  $NEt_3$  versetzten  $[D_8]$ THF-Lösung von **11** zeigte ausschließlich die Deprotonierung der äußeren Hydroxygruppen. Auch ein Erhitzen der Reaktionslösung auf  $60\text{ }^\circ C$  für drei Tage zeigte keine weitere Reaktion, weder eine

Deprotonierung der inneren Hydroxygruppen, noch eine Zersetzung des Clusters. Die gebildeten  $[\text{HNEt}_3]^+$  Kationen sind vermutlich durch Wasserstoffbrückenbindungen an die nun deprotonierten äußeren Hydroxygruppen koordiniert. Ein solches Verhalten ist bei ähnlichen Clustern mit Aminbasen bereits beobachtet worden.<sup>[25b,91]</sup> Es gelang leider nicht, eine Struktur des deprotonierten Clusters zu erhalten, da bei allen Versuchen stets der bekannte, protonierte Cluster **11** in der Kristallstruktur vorlag. Wenn eine Lösung des mit  $\text{NEt}_3$  deprotonierten Clusters im Vakuum getrocknet wird, so wird das Amin ebenso entfernt und im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rückstandes sind allein die Signale von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) zu beobachten.

Da das mit Triethylamin gebildete Kation anscheinend nicht stabil genug ist, wurde im nächsten Schritt die Reaktivität gegenüber der stärkeren Base 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin („Protonenschwamm“) untersucht. Das Amin zeichnet sich durch eine hohe Basizität, aber eine geringe Nukleophilie aus. In einer  $[\text{D}_8]$ THF-Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) und der Base wurde jedoch nach einem Tag keine Deprotonierung festgestellt. Vermutlich aufgrund des sterischen Anspruches der Base ist die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Ether THF bevorzugt gegenüber der Deprotonierung. Im Gegensatz dazu konnte eine Deprotonierung beobachtet werden, nachdem die Lösung getrocknet und in deuteriertem Benzen gelöst wurde. Interessanterweise wird durch die Zugabe des Protonenschwamms die Löslichkeit von **11** in Benzen sehr stark erhöht sogar noch bevor eine Deprotonierung stattfindet. Normalerweise ist der Cluster **11** in Benzen so schlecht löslich, dass keine vernünftigen NMR-Spektren in diesem Lösungsmittel erhalten werden konnten. Nach der Zugabe von  $\text{C}_6\text{D}_6$  dauert es jedoch eine gewisse Zeit, bis die Deprotonierung vollständig stattgefunden hat. 5 Minuten nach Zugabe der Base war die Intensität des  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der äußeren Hydroxyfunktionen nur geringfügig verringert gegenüber der des Signales der Inneren. Nach einem Tag war das Signal der äußeren Hydroxygruppen dann jedoch nicht mehr detektierbar. Auch mit dieser Aminbase war keine Zersetzung bei längerer Standzeit zu beobachten.

Da sich bei beiden untersuchten Aminbasen keine Anzeichen für Zersetzung zeigten, scheint diese durch  $\text{OH}^-$ -Ionen verursacht zu werden. Daher wurde zur Überprüfung dieser Hypothese KOH zu einer  $[\text{D}_8]$ THF-Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) gegeben. Relativ schnell war eine Zersetzung des Clusters per  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachweisbar, wobei mehrere neue Signale im Bereich für Hydroxygruppen zu beobachten

waren. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei der Zersetzung von Verbindung **11** kleinere Cluster als Intermediate gebildet werden, diese zersetzen sich jedoch weiter, da nach einem Tag fast ausschließlich Signale des deprotonierten Siloxandiols detektiert wurden.

Exemplarisch wurde die Stabilität gegenüber Säuren mittels Essigsäure untersucht, auch hierbei war die Zersetzung von **11** bereits nach einem Tag fast vollständig abgelaufen.

Das beobachtete Verhalten von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) gegenüber Basen lässt sich also folgendermaßen zusammenfassen: Sofern keine Hydroxidionen vorhanden sind, werden die äußeren Hydroxygruppen durch Basen deprotoniert. Sollten jedoch Hydroxid- (oder Hydronium-)ionen in Lösung vorhanden sein, wobei die Autoprotolyse von Wasser bereits ausreicht, so findet eine Zersetzung des Clusters statt. Ein derartiges Verhalten ist nicht ungewöhnlich, da bekannt ist, dass Cluster des Typs  $\text{Al}_x\text{O}_y\text{H}_z$  eigentlich immer nur in bestimmten pH-Bereichen stabil sind.<sup>[92]</sup>

### 2.2.7 Untersuchungen zur Substitution an den äußeren

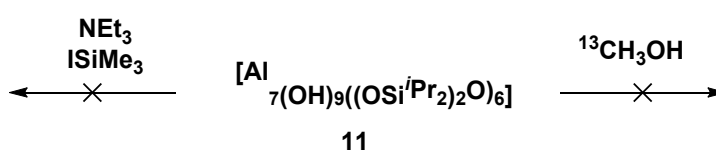
#### Hydroxyfunktionen von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ (**11**)

Da die äußeren Hydroxyfunktionen des Clusters  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) deprotoniert werden können und sogar mit Wassermolekülen austauschen, wurde anschließend die Substitution der OH-Gruppen versucht.

Da es naheliegend war, dass in Analogie zum Austausch mit Wasser auch ein Austausch mit Alkoholen stattfinden könnte, wurden einer  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) 10 Äquivalente an  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  zugegeben. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung offenbarte jedoch keine neuen Signale, sondern nur das Signal für freies  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ . Ein Erhitzen der Lösung auf 60 °C für einen Tag änderte daran ebenso wenig wie Zugabe von  $\text{NEt}_3$ . Es ist zu vermuten, dass die Ursache für das Ausbleiben des Austausches eher sterischer Natur sein dürfte, denn bei bisher unveröffentlichten Untersuchungen des Arbeitskreises LIMBERGS zeigte sich, dass die Hydroxygruppen eines vergleichbaren Clusters, sowohl mit Wasser als auch mit Methanol austauschen können.<sup>[88]</sup>

Da es nicht gelang, die äußeren Hydroxygruppen komplett zu substituieren, wurde im nächsten Schritt untersucht, ob die Gruppen in der Lage sind Silylierungsreaktionen zur

Bildung von Siloxanen einzugehen. Als Silan wurde  $\text{ISiMe}_3$  getestet, da dessen sterischer Anspruch sehr gering ist und das Iodidion eine gute Abgangsgruppe ist. Das Organohalogensilan wurde zu einer  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) und drei Äquivalenten  $\text{NEt}_3$  gegeben. Jedoch konnte auch bei dieser Reaktion selbst nach längerem Heizen keine Veränderung gegenüber den Blindversuchen festgestellt werden. Die Negativergebnisse der Substitutionstests sind in Schema 35 zusammengefasst dargestellt. Die äußeren Hydroxyfunktionen des Clusters **11** können vermutlich aufgrund sterischer Effekte nur mit sehr kleinen Reaktionspartnern wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}^-$  wechselwirken.



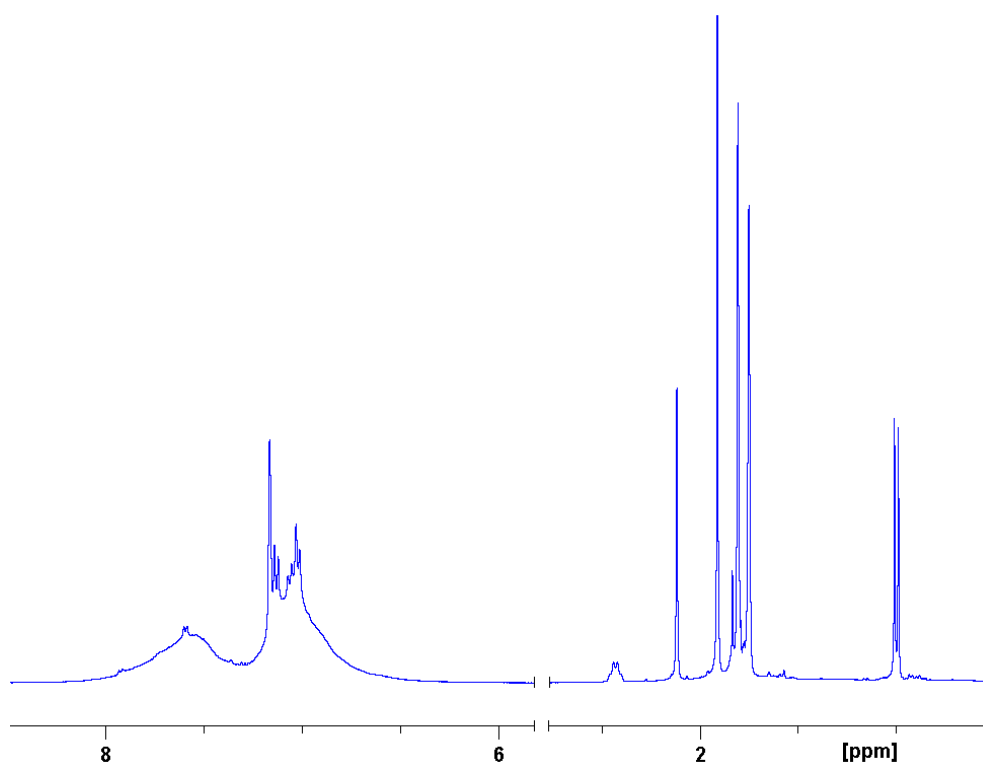
**Schema 35:** Getestete Substitutionsreaktionen an  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**).

### 2.2.8 Reaktivität von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ (**1**) gegenüber $\text{HOSiPh}_3$

Als drittes Silanol wurde  $\text{HOSiPh}_3$  in seinem Verhalten gegenüber  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) untersucht. Im Gegensatz zu  $\text{HOSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  besitzt dieses Silanol keine labilen Abgangsgruppen, sondern zeichnet sich durch seine Stabilität aus.

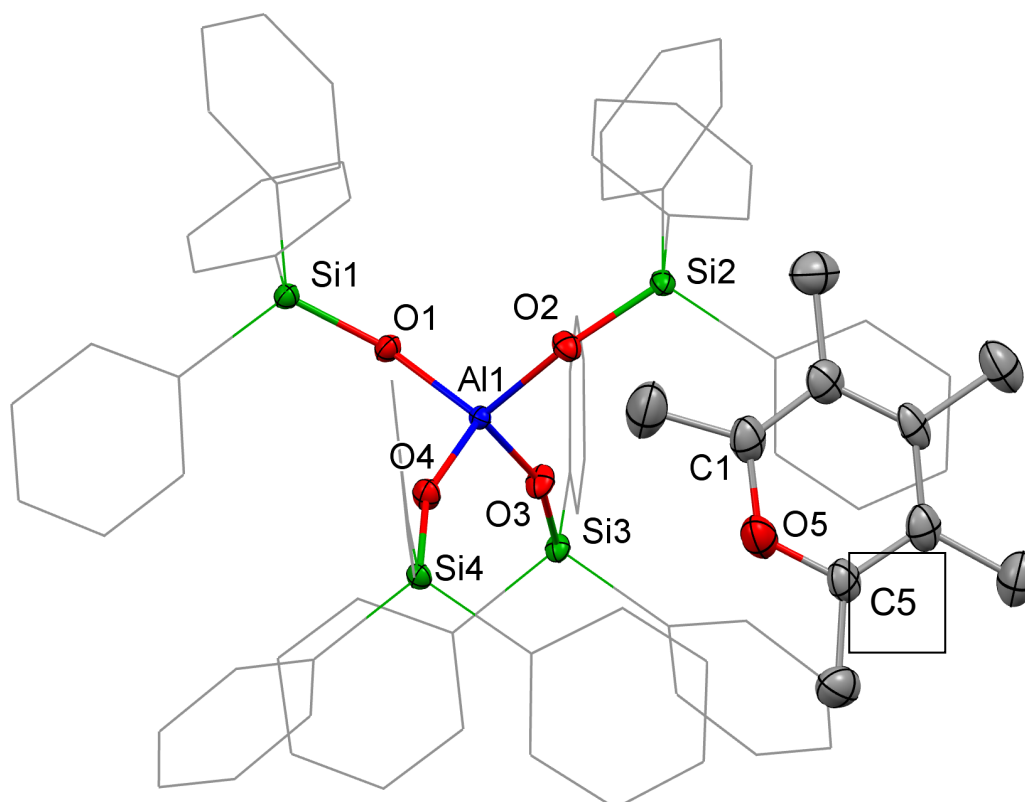
Wenn das Al:Si-Verhältnis 1:3 oder mehr beträgt, bildet sich beim Erhitzen auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  die bekannte Verbindung  $\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3$ . Wenn jedoch ein größeres stöchiometrisches Verhältnis ( $1 < 3$ ) verwendet wird, so findet eine komplexere Reaktion statt. Um diese zu untersuchen, wurden in einer ersten Testreihe  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) und acht Äquivalente  $\text{HOSiPh}_3$  in Toluol gelöst und für drei Stunden bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. In den ersten Minuten ist eine Gasentwicklung zu beobachten, es findet jedoch im Gegensatz zur vorher beschriebenen Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSi}(\text{O}^i\text{Bu})_3$  (siehe Kapitel 2.2.2) keine Entfärbung der Lösung statt. Auch nach drei Stunden Heizen, ist die Lösung immer noch gelb, was ein Hinweis darauf ist, dass immer noch  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) in Lösung vorhanden ist.  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen einer äquivalenten, in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführten Reaktion bestätigen die Anwesenheit des für **1** typischen Signals bei  $\delta = 1.91\text{ ppm}$ , weiterhin sind Signale für  $\text{Cp}^*\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ , sowie im aromatischen Bereich für neuartige Triphenylsilylspezies zu beobachten (siehe Abbildung 16). Es gelang nicht, die neu entstandenen Verbindungen zu identifizieren, da deren Signale nahezu vollständig überlagern und stark verbreitert

sind. Im  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrum sind die Signale von vier Siliciumkernen bei  $\delta(^1\text{H}/^{29}\text{Si}) = 7.50/-17.7$ ,  $7.65/-19.7$ ,  $7.50/-44.7$ ,  $7.68/-47.0$  ppm zu erkennen. Vergleichbare Werte werden in Polysiloxanen für terminale  $\text{OSiPh}_3$ -Gruppen ( $\delta(^{29}\text{Si}) \approx -10$  ppm) bzw. für verbrückende  $\text{OSiPh}_2\text{O}$ -Einheiten ( $\delta(^{29}\text{Si}) \approx -42$  ppm) gemessen.<sup>[93]</sup> Vermutlich sind die Signale weiterer Spezies zu stark verbreitert, als dass sie unter den gegebenen Bedingungen ausreichend aufgelöst werden würden. Durch die Verbreiterung der  $^1\text{H}$ -Signale der Phenylgruppen ist zu vermuten, dass Triphenylsilanol Kondensationsreaktionen eingeht und diverse Oligomere bildet, ausgelöst durch noch vorhandene Reduktionsäquivalente in Form von unreaktiertem  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**).



**Abbildung 16:** Ausschnitt des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSiPh}_3$ . Im linken Ausschnitt sind die aromatischen Signale der Phenylgruppen am Siliciumatom dargestellt, im rechten Teil jene von nicht umgesetztem  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) (intensivstes Signal bei 1.9 ppm) und  $\text{Cp}^*\text{H}$  (Rest der Signale).

Wenn eine Reaktionslösung mit einem Verhältnis von  $\text{Al}:\text{Si} = 1:2$  in Toluol in einem Kristallisationsansatz bei Raumtemperatur stehen gelassen wird, entfärbt sich die Lösung innerhalb von drei Tagen und nach etwa zwei Wochen bilden sich farblose Kristalle. In zwei unabhängigen Ansätzen wurde dabei dieselbe Kristallstruktur erhalten (siehe Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Struktur im Festkörper von  $[\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_5][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ Toluol}$  (**12**·2Toluol). Der Übersichtlichkeit halber wurden alle Wasserstoffatome und zwei nicht koordinierende Toluolmoleküle nicht und die Phenylringe nur als Gerüst dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und –winkel [°]: Al1–O1: 1.739(2); O1–Si1: 1.600(2); C1–O5: 1.359(5); C5–O5: 1.340(5); C1–C2: 1.368(5); C2–C3: 1.398(6); O1–Al1–O2: 112.15(8); O2–Al1–O3: 106.50(12); C1–O5–C5: 122.5(3).

Die Struktur der Verbindung besteht aus dem Alumosiloxananion  $[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]^-$  und dem Pentamethylpyryliumkation  $[\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_5]^+$ , sowie zwei nicht koordinierenden Toluolmolekülen. Das Pyryliumkation besitzt eine aromatische Struktur, wie an den Bindungslängen der Ringkohlenstoffatome und des Sauerstoffatoms festgestellt werden kann (1.340(5) – 1.408(5) Å), was die kationische Ladung des Ions bestätigt. Das Anion besteht aus einem leicht verzerrt tetraedrisch koordiniertem Aluminiumatom, mit einem Geometrieindex von  $\tau'_4 = 0.930$ .<sup>[74]</sup> Hierbei sind die vier Bindungen zwischen dem Aluminiumatom und den Sauerstoffatomen nahezu gleichlang (1.730(3) – 1.742(3) Å).

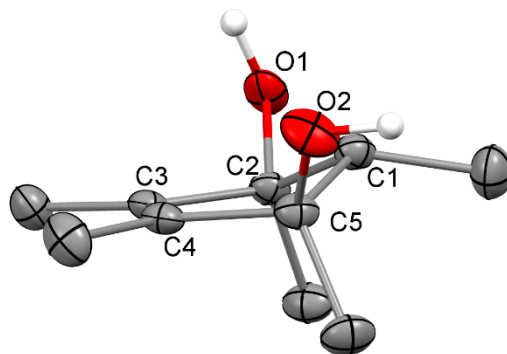
Die oben beschriebenen NMR-Signale direkt nach dem Erhitzen der Lösung stimmen nicht mit den Signalen des Anions  $[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]^-$  überein, welche später in Kapitel 2.2.9 näher beschrieben werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung von **12** erst später, vermutlich mit Verschwinden der gelben Farbe und damit  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**), nach einigen Tagen Reaktionszeit eintritt. Formal findet eine 4 Elektronenoxidation des



Cp\*-Liganden unter Oxygenierung des Ringes statt. Die Bildung des Salzes  $[\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_5][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**12**) verläuft nach einem bisher unbekannten Mechanismus, denn in der Literatur wird das Kation durch Oxidation von Cp\*H mittels  $\text{O}_2$  in Gegenwart von  $\text{HClO}_4$  synthetisiert.<sup>[94]</sup> Dabei ist sowohl die Gegenwart einer Säure als auch von  $\text{O}_2$  für die Reaktion essentiell. Es ist jedoch unwahrscheinlich dass die Bildung von **12** nach einem dazu vergleichbaren Mechanismus abläuft, da erstens unter Sauerstoffausschluss gearbeitet wurde, zweitens eine Cp\*-Metallverbindung einen basischen Charakter hat und zusätzlich  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) als subvalente Verbindung nahezu ausschließlich reduktiv wirkt. Es ist daher anzunehmen, dass die Oligomerisierung des Silanols und die damit verbundene Bildung von Wasser als Kondensationsprodukt für die Bildung des Perylumkations verantwortlich ist.

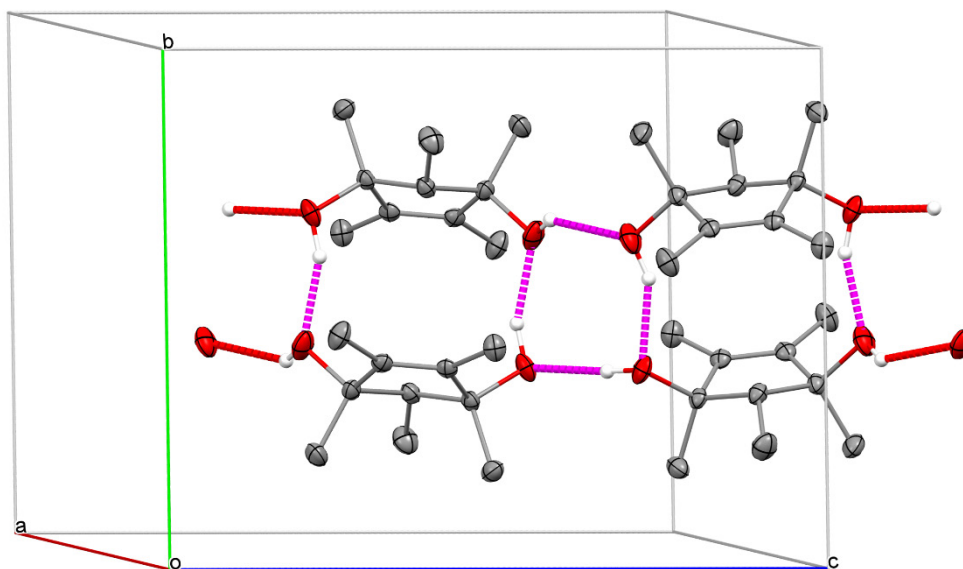
Um trotzdem zu überprüfen, ob die Kolben eventuell nicht vollkommen dicht waren und ein Eindringen von Luft für die ungewöhnliche Bildung von  $[\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_5][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**12**) verantwortlich war, wurde die Reaktion noch einmal bei Raumtemperatur wiederholt und der Kristallansatz diesmal jedoch direkt an Luft stehen gelassen. In diesem Fall gelang es ebenfalls nach drei Wochen farblose Kristalle zu erhalten, die für die Kristallographie geeignet waren. Die dabei erhaltene Struktur offenbarte allerdings, dass es sich um die bisher unbekannte Verbindung 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopent-4-en-1,3-diol ( $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OH})_2\text{H}$ , **13**) handelte (siehe Abbildung 18). Die silicium- bzw. aluminiumhaltigen Produkte konnten nicht näher identifiziert werden, da diese als Oligomerengemisch bzw. amorpher Feststoff auftraten.

Anhand der Bindungslängen & -geometrien ist eindeutig nachweisbar, dass nur die Kohlenstoffatome C3 & C4 noch eine Doppelbindung besitzen (1.335(2) Å). Die Summe der Innenwinkel im Fünfeck (C1 bis C5) beträgt  $531.9(1)^\circ$  ( $540^\circ$  entspräche einem idealen Fünfeck) und die Ebene des Dreiecks C2-C1-C5 steht in einem Winkel von  $28.45^\circ$  zu der durch C2-C3-C4-C5 aufgespannten Ebene. Dadurch steht das Atom C1 etwa 0.451 Å von dieser Ebene ab.



**Abbildung 18:** Struktur im Festkörper von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopent-4-en-1,3-diol ( $\text{C}_5\text{Me}_5(\text{OH})_2\text{H}$ , **13**). Der Übersicht halber wurden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und –winkel [ $^\circ$ ]: C1–C2: 1.547(3); C2–C3: 1.521(2); C3–C4: 1.335(2); C4–C5: 1.515(2); C5–C1: 1.552(2); C5–C1–C2: 104.6(1).

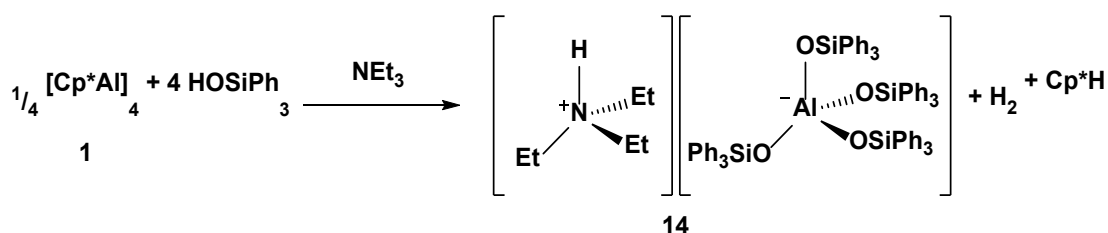
Im Festkörper bilden sich parallel zur c-Achse zweireihige Bänder aus, welche durch Gruppen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen vier Hydroxygruppen (siehe Abbildung 19) verbunden sind. Die Position der sauerstoffgebundenen Wasserstoffatome ist dabei statistisch fehlgeordnet, da diese wie in Abbildung 19 dargestellt vorliegen können oder mit dem jeweils anderen Sauerstoffatom wechselwirken können.



**Abbildung 19:** Durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte Bandstruktur im Kristall. Wasserstoffbrückenbindungen sind violett bzw. rot (falls unvollständig) abgebildet und die Elementarzelle ist als Quader dargestellt.

2.2.9 Synthese von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**)

Die Unterdrückung der Kondensationsreaktion von  $\text{HOSiPh}_3$  in Gegenwart von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) in der Hitze ist möglich durch Zugabe von Triethylamin. Dabei wird, unabhängig von der eingesetzten Menge an  $\text{HOSiPh}_3$ ,  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) erhalten (siehe Schema 36). Dieses fällt während der Reaktion als weißer Feststoff aus. Um jegliche Nebenreaktionen zu unterdrücken, müssen jedoch mindestens genauso viele Äquivalente Amin wie Silanol zugegeben werden. Das überschüssige Amin kann bei der Aufarbeitung relativ einfach im Vakuum entfernt werden, ohne dass Verbindung **14** dabei zersetzt wird.



Schema 36: Synthese von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  können die erwarteten Signale, sowohl für das Anion als auch das Kation beobachtet werden, mit Ausnahme des Aminprotons. Dieses Signal ist zu stark verbreitert oder es überlagert möglicherweise mit den Signalen des Lösungsmittels. Das  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektrum weist ein scharfes Signal bei  $\delta = 54.8$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 10$  Hz) auf, was im typischen Bereich für tetraedrisch koordinierte Aluminiumatome liegt.<sup>[60b]</sup> Die Aufnahme eines  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ -HMBC-Spektrums offenbarte einen Kreuzpeak zwischen dem  $^1\text{H}$ -Signal der *ortho*-ständigen Phenylprotonen (7.57 ppm) und einem Siliciumkern bei  $\delta = -30$  ppm.

Eine ATR-IR-Messung des Feststoffes zeigte neben der erwarteten Absorptionsbande bei  $\tilde{\nu} = 3144 \text{ cm}^{-1}$  für die Schwingung der N–H-Bindung keinerlei weitere nennenswerte Besonderheiten. ESI-MS-Messungen im positiven und negativen Modus einer THF-Lösung von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) bestätigen zusätzlich die postulierten Summenformeln des Kations ( $m/z$  102.13,  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}^+$ ) und des Anions ( $m/z$  1127.33,  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{AlO}_4\text{Si}_4^-$ ).

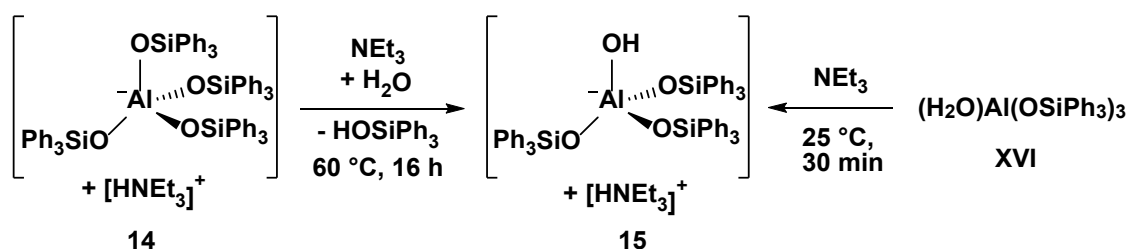
Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, eine publizierbare Kristallstruktur der Verbindung zu erhalten. Das Problem lag dabei in der fehlenden Wechselwirkung zwischen Kation und Anion, denn das größere Anion konnte zwar lokalisiert werden, aber

es war nicht möglich, die Elektronendichte des Kations in der Differenzfourierkarte zu finden.

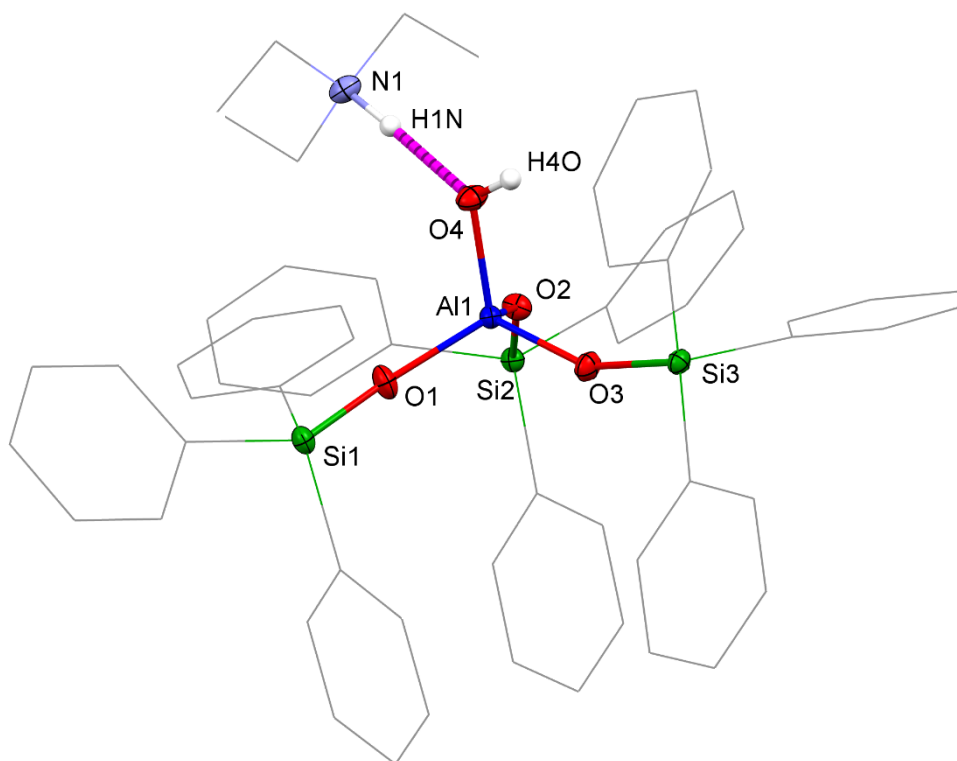
### 2.2.10 Synthese von $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$ (**15**)

Nach der Synthese von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) sollte nun dessen Verhalten gegenüber Wasser untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, dass das Alumosiloxananion relativ stabil gegenüber Hydrolyse ist. Damit eine Reaktion stattfand, war es notwendig, zusätzliches Triethylamin als Base zuzugeben und die Reaktionslösung für 15 Stunden bei 60 °C zu rühren (siehe Schema 37 links).

Die Struktur der dabei erhaltenen Verbindung  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**) konnte mittels Röntgenbeugung an einem geeigneten Einkristall verifiziert werden, da in diesem Fall, im Unterschied zum Edukt **14**, eine Wasserstoffbrückenbindung das Kation auf eine feste Position zwingt (siehe Abbildung 20).



**Schema 37:** Zwei Synthesewege für  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**).



**Abbildung 20:** Struktur im Festkörper von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**), wobei die Wasserstoffbrückenbindung violett gestrichelt dargestellt wird. Der Übersichtlichkeit halber wurden die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome nicht und alle Kohlenstoffatome nur als Gerüst dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und –winkel [°]: Al1–O1: 1.7250(9), Al1–O4: 1.7719(10); Si1–O1: 1.6002(9); N1···O4: 2.661(2); O1–Al1–O4: 108.34(5); O4···H1N–N1: 175(2); H1N···O4–H4O: 124(2).

Das Aluminiumatom besitzt dabei eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung ( $\tau'_4 = 0.979$ ) und die Bindungslängen zu den Silanolsauerstoffatomen (1.724(1) – 1.7360(9) Å) sind vergleichbar mit denen in der Struktur von  $[\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_5][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ Toluol}$  (**12**·2Toluol) (1.730(3) – 1.742(3) Å). Im Gegensatz dazu ist die Bindung zur Hydroxygruppe mit 1.7719(10) Å signifikant länger. Eine solche Differenz der Länge zwischen Siloxy- und terminalen Hydroxygruppen wurde ebenso bei dem ionischen Cluster  $[\text{NMe}_4]_4[\text{Al}_4\text{O}_{12}\text{Si}_4(\text{OH})_8]$  (gemittelt 1.70(2) Å vs. 1.78(3) Å) beobachtet, ohne dass in diesem Fall Wasserstoffbrückenbindungen zu den Hydroxygruppen vorhanden sind.<sup>[95]</sup> Es wurden in der Literatur, Verbindung **15** ausgenommen, bisher nur vier Verbindungen mit einer terminalen  $\text{O}_3\text{Al}-\text{OH}$  Einheit veröffentlicht.<sup>[25c,95-96]</sup>

Die Signale in den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - &  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren einer  $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung von **15** unterscheiden sich geringfügig in ihrer Lage von den für  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) beobachteten Signalen. Ein deutlicherer Unterschied ist allerdings für das Signal im  $^{27}\text{Al}$ -

NMR-Spektrum für **15** zu sehen. Da die Umgebung im Anion  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]^-$  nicht mehr zentrosymmetrisch aufgebaut ist, wird diesmal ein wesentlich breiteres Signal bei  $\delta = 59.2$  ppm ( $\omega_{1/2} \approx 270$  Hz) gemessen.

ATR-IR-Messungen des Feststoffes zeigten, dass für das Hydroxoalumosiloxan **15** im Vergleich zum reinen Alumosiloxan **14** die Absorptionsbande der N–H-Schwingung bei geringfügig niedrigerer Energie liegt ( $\tilde{\nu} = 3140$  cm<sup>-1</sup>) und aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung weniger intensiv aber etwas verbreitert ist, dafür kann bei noch höherer Energie die Absorptionsbande der O–H-Schwingung ( $\tilde{\nu} = 3673$  cm<sup>-1</sup>) beobachtet werden.<sup>[85]</sup> Zusätzlich sind auch zwei sehr breite Absorptionsbanden in den Bereichen 2000 – 2550 & 2550 – 2760 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, welche durch die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Amin- und der Hydroxygruppe hervorgerufen werden.<sup>[97]</sup>

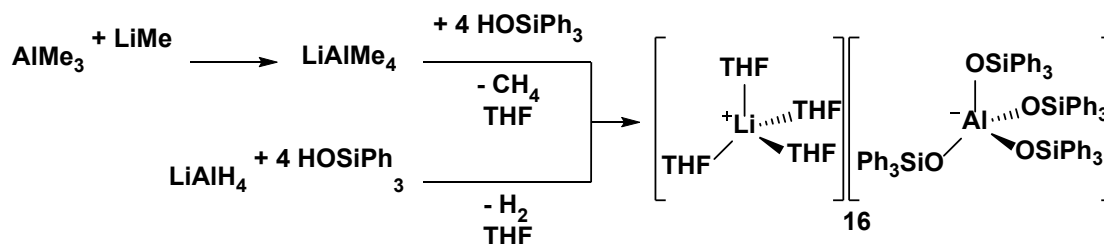
Um die Reaktion von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) zu  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**) zu ermöglichen, sind relativ harsche Bedingungen nötig. Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Reaktion reversibel ist, wenn ein Überschuss von zwei Äquivalenten oder mehr des Silanols  $\text{HOSiPh}_3$  zu einer neutralen THF-Lösung von **15** gegeben wird.

Die Verbindung **15** kann auch als deprotonierte Form der literaturbekannten Verbindung  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**XVI**)<sup>[29]</sup> angesehen werden und dessen Deprotonierung mittels  $\text{NEt}_3$  ist auch ein alternativer Syntheseweg, um **15** zu erhalten (siehe Schema 37 rechts). Daher kann diese Reaktion auch als Modell für adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche von Alumosilikaten und dessen Deprotonierung angesehen werden.

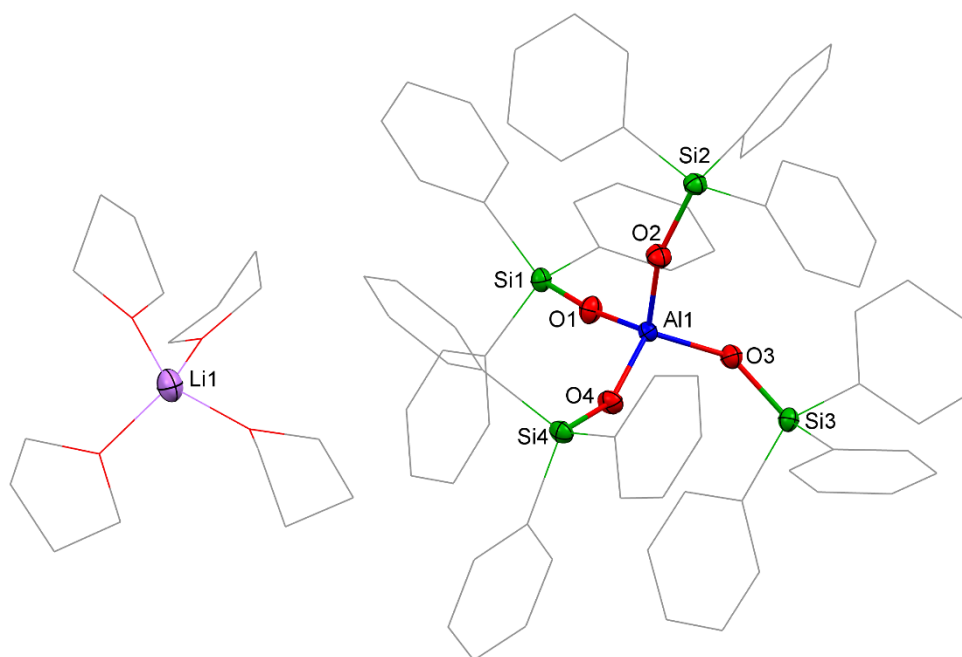
### 2.2.11 Synthese von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ (**16**) und dessen Hydrolyse

Um den Einfluss des protonierten Aminkations auf die schlechte Reaktivität von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) gegenüber Wasser zu untersuchen, wurde eine neue Verbindung mit einem Alkalimetall als Kation synthetisiert. Dabei wurden zwei unabhängige Synthesewege zur Darstellung des entsprechenden Lithiumsalzes entwickelt (siehe Schema 38). Die Umsetzung von  $\text{LiAlH}_4$  mit vier Äquivalenten  $\text{HOSiPh}_3$  führt ebenso zur Bildung von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) wie der zweistufige Prozess,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  erst mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  und anschließend mit vier Äquivalenten  $\text{HOSiPh}_3$  umzusetzen.

Durch langsames Verdampfen einer THF-Lösung von **16** war es möglich, einen Einkristall zu erhalten, der für die Röntgenbeugung geeignet war (siehe Abbildung 21).



Schema 38: Synthesepfade für  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**).



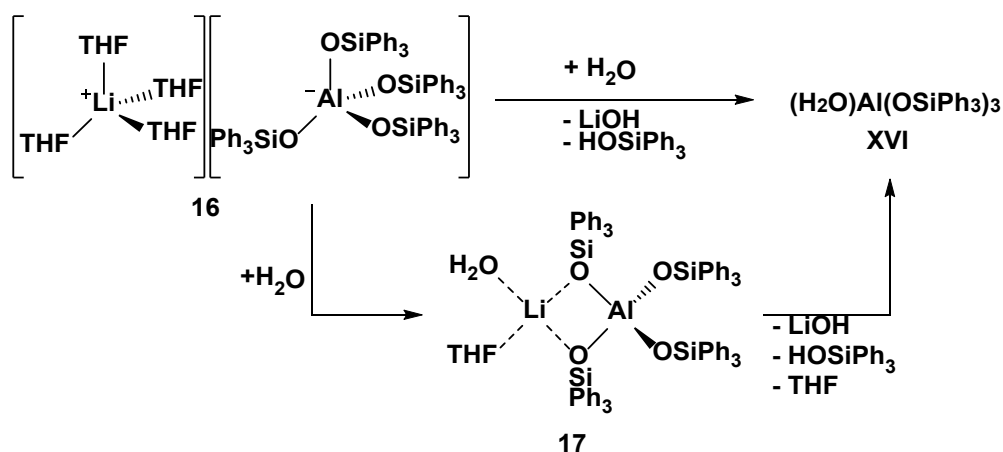
**Abbildung 21:** Struktur im Festkörper von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ THF}$  (**16**·2 THF). Der Übersichtlichkeit halber wurden alle Wasserstoffatome, sowie ein nicht koordinierendes THF-Molekül nicht dargestellt, während die Phenylringe und THF-Moleküle als Gitter dargestellt wurden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1–O3: 1.735(2); Si1–O1: 1.586(2); O1–Al1–O2: 108.43(8); O2–Al1–O4: 111.07(8).

Die Struktur im Festkörper von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ THF}$  (**16**·2 THF) zeichnet sich durch ein getrenntes Ionenpaar aus, bei dem keine direkte Interaktion zwischen Kation und Anion vorliegt. Das Lithiumkation koordiniert vier THF-Moleküle, wovon zwei fehlgeordnet sind. Zusätzlich sind zwei nicht koordinierende THF-Moleküle in der asymmetrischen Einheit, davon ist eines jedoch so stark fehlgeordnet, dass dessen Elektronendichte mittels SQUEEZE-Behandlung<sup>[98]</sup> entfernt wurde. Das Aluminiumatom im Anion besitzt auch hier eine nahezu ideale tetraedrische Koordinationsumgebung

( $\tau'_4 = 0.985$ ) und die vier Siloxylgruppen können im Rahmen der Ungenauigkeiten als äquivalent angesehen werden.

Die NMR-Signale des Anions  $[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]^-$  in Verbindung **16** zeigen keinerlei relevante Unterschiede zu denen in  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) und auch eine ESI-MS-Messung einer THF-Lösung von **16** zeigt das erwartete Signal und Isotopenmuster des Anions, jedoch ist das Kation zu leicht, als dass es mit der verwendeten Apparatur hätte nachgewiesen werden können. Die Elementaranalyse bestätigt, dass das Pulver nach Trocknen im Vakuum immer noch vier THF-Moleküle pro Ionenpaar besitzt.

Wenn  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) mit Wasser in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  umgesetzt wird, ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu sehen, dass nach einem Tag die Bildung des Hydrolyseproduktes  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**XVI**) nahezu abgeschlossen ist. Als weiteres Produkt der Reaktion wurde die protonierte Form des Silanols  $\text{HOSiPh}_3$  detektiert (siehe Schema 39). Diese Reaktion ist im starken Kontrast zur vorher beobachteten sehr langsamen Hydrolyse von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**).

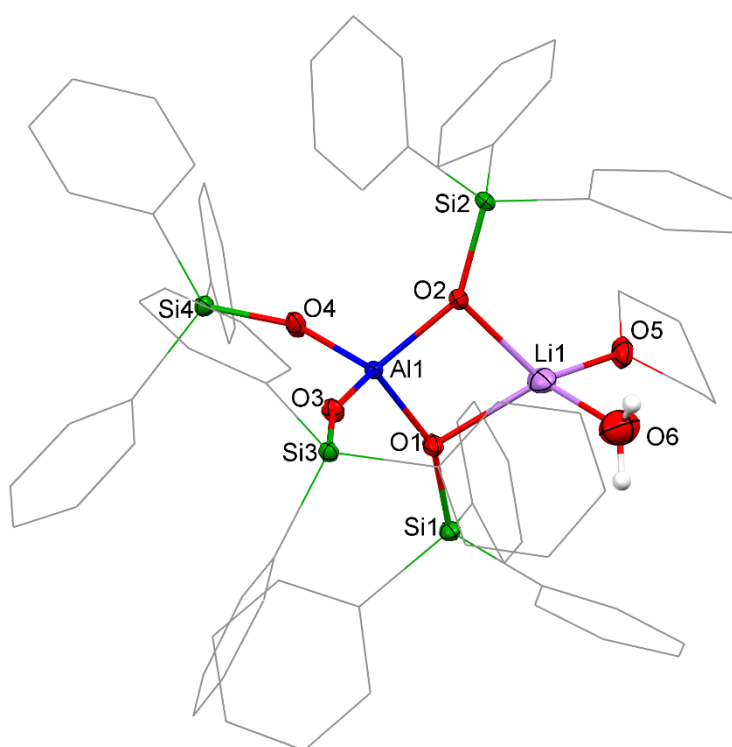


**Schema 39:** Hydrolyse von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) mit möglichem Intermediat **17**.

Einen Hinweis darauf, warum es diesen großen Reaktivitätsunterschied gibt, wurde durch eine Kristallstrukturanalyse erlangt. So konnte aus einem Kristallisationsansatz von **16** in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , welcher sich als nicht vollständig versiegelt erwies, ein für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Kristall der Verbindung  $[\text{Li}(\text{OH}_2)(\text{THF})][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{C}_6\text{D}_6$  (**17**·2  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) erhalten werden (siehe Abbildung 22). In diesem Fall liegt, im Gegensatz zur Struktur in  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{THF}$  (**16**·2 THF), ein Kontaktionenpaar vor, hierbei koordiniert das Lithiumion zwei der



Siloxysauerstoffatome und zusätzlich ein Wasser- und ein THF-Molekül. Das Aluminiumatom des Anions ist nun leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert ( $\tau'_4 = 0.961$ ), wobei der kleinste Winkel zwischen den beiden Lithium-koordinierten Sauerstoffatomen liegt (O1–Al1–O2:  $96.3(1)^\circ$ ). Die Summe der Innenwinkel des Vierecks Al1–O1–Li1–O2 beträgt  $359.3^\circ$ , somit ist dieses Strukturmotiv quasi planar. Die Koordination des Lithiumions wirkt sich auch auf die Bindungslängen aus, wie zum Beispiel anhand der längeren Al–O Bindungen (O1, O2) gegenüber den nicht-koordinierenden Al–O Bindungen (O3, O4) festgestellt werden kann (s. „Ausgewählte Bindungslängen und -winkel“ in der Bildunterschrift in Abbildung 22). Es ist keine nennenswerte intermolekulare Wechselwirkung der beiden Wasserstoffatome des Wassermoleküls ersichtlich. Eine ähnliche Koordinationsgeometrie zwischen dem Lithiumion und den Sauerstoffatomen des Alumosiloxans wurde auch in anderen Strukturen beobachtet, wobei unterschiedliche Donormoleküle und Reste am Siliciumatom vorlagen.<sup>[99]</sup>



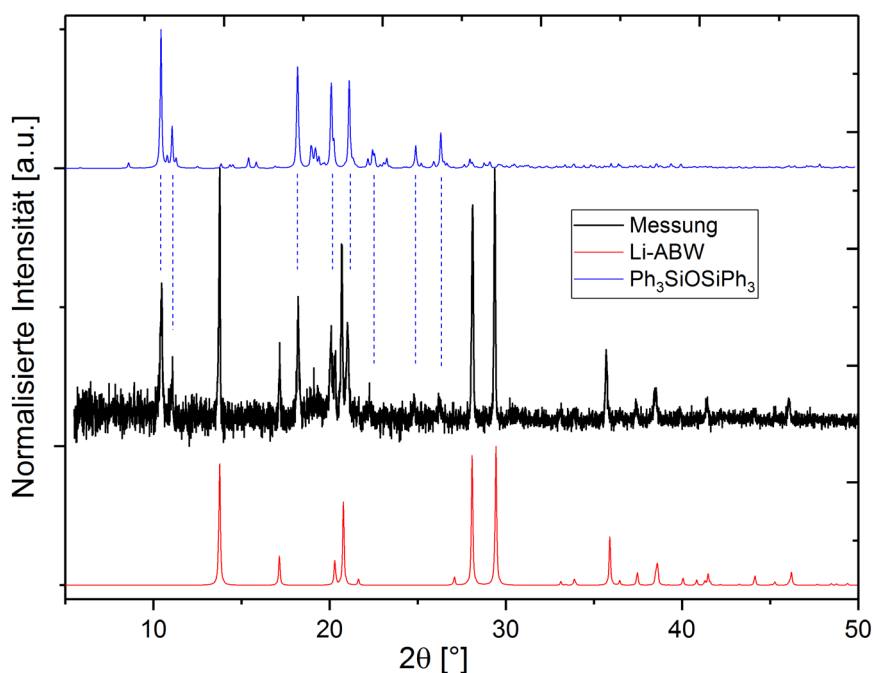
**Abbildung 22:** Struktur im Festkörper von  $[\text{Li}(\text{OH}_2)(\text{THF})][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ C}_6\text{D}_6$  ( $17 \cdot 2 \text{ C}_6\text{D}_6$ ). Der Übersichtlichkeit halber wurden alle kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome, sowie zwei nicht koordinierende  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Moleküle nicht dargestellt, während alle Kohlenstoffatome als Gitter dargestellt wurden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Al1–O1: 1.761(2); Al1–O4: 1.717(2); Si1–O1: 1.613(2); Si4–O4: 1.601(2); Li1–O1: 2.047(6); Li1–O5: 1.924(7); Li1–O6: 1.954(6); O1–Al1–O2:  $96.3(1)$ ; O1–Al1–O3:  $112.6(1)$ ; Al1–O1–Li1:  $89.8(2)$ ; O1–Li1–O2:  $81.4(2)$ ; O5–Li1–O6:  $99.4(3)$ .

Wie aus Abbildung 22 ersichtlich wird, ist erstens das Lithiumion klein genug, um die Al–O Bindungen durch Koordination des Sauerstoffatoms zu schwächen, zweitens verändert es durch die Koordination die Orientierung der Triphenylsiloxyliganden und öffnet dadurch die Struktur gegenüber einem Angriff nach außen und drittens ist es zusätzlich in der Lage, ein Wassermolekül zu koordinieren und dieses dadurch in eine begünstigte Stellung für einen Angriff auf das Aluminiumatom zu bringen. Die genannten Faktoren sind aufgrund des sterischen Anspruchs der Ethylgruppen am Amination  $[\text{HNEt}_3]^+$  dort nicht zu erwarten, weshalb die Hydrolyse mit diesem viel langsamer verläuft und auch zusätzlich freies Amin zur Generierung von Hydroxidionen benötigt wird.

### 2.2.12 Hydrothermalsynthese eines Zeoliths unter Verwendung eines Single-Source Precursors

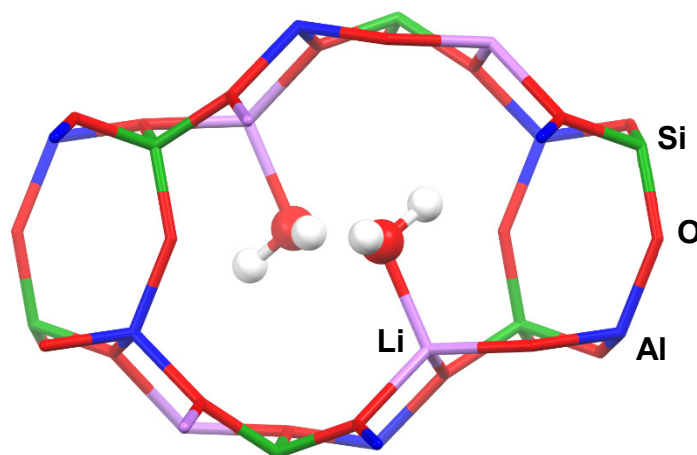
Wie in der Einleitung beschrieben wurde, ist die Hydrothermalsynthese die verbreitetste Art, Zeolithstrukturen herzustellen. Normalerweise werden dafür die Oxide der gewünschten Metalle vermischt und dann mit Wasser in einem druckdichten Behälter erhitzt. Eine Alternative dazu ist die Verwendung von sogenannten Single-Source Precursoren, welche die Notwendigkeit einer korrekten Vermischung und Verhältnisseinstellung unnötig machen.

Daher wurde abschließend auch untersucht, ob das Lithiumsalz  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) als Ausgangsstoff für die Hydrothermalsynthese eines Zeoliths geeignet ist. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit Dr. ANKE KABELITZ der Arbeitsgruppe EMMERLING an der BAM 100 mg der Substanz in einen Autoklaven gefüllt, 1 mL Wasser zugegeben und das verschlossene Gefäß für vier Tage bei 150 °C gelagert. Nach Entfernen der überstehenden Lösung waren ein farbloser Feststoff und farblose Kristalle in dem Autoklaven zu erkennen. Die Kristalle stellten sich dabei als ein bisher unbekanntes Polymorph von  $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$  heraus, ein Pulverdiffraktogramm des Feststoffes zeigte dabei die überlagerten Signale zweier Verbindungen (siehe Abbildung 23 schwarze Linien).



**Abbildung 23:** Pulverdiffraktogramm nach Hydrothermalsynthese.

Ein Teil der Signale können dem neuen Polymorph von  $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$  zugeordnet werden (Abbildung 23 blaue Linien), die restlichen Signale können dem Zeolith Li-ABW zugeordnet werden (Abbildung 23 rote Linien). Dieses hat zwar die gleiche Summenformel wie das Mineral Eukryptit ( $\text{LiAlSiO}_4$ ) mit einem zusätzlichen Molekül Kristallwasser (Li-ABW:  $\text{LiAlSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), allerdings besitzen die beiden Verbindungen unterschiedliche Bravaisgitter und Gerüststrukturen. Li-ABW besitzt Kanäle parallel zur c-Achse der Elementarzelle, in welchen die Wassermoleküle an den Lithiumionen koordiniert vorliegen (siehe Abbildung 24).<sup>[100]</sup>

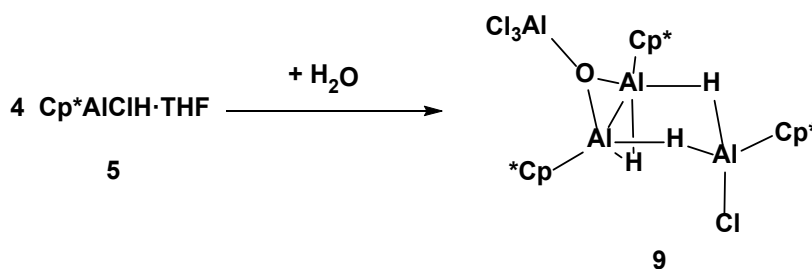


**Abbildung 24:** Ausschnitt der Festkörperstruktur von Li-ABW mit Sicht entlang der Kanäle parallel zur c-Achse.<sup>[100]</sup>

Weiterhin wurden auch die Verbindungen  $M[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  ( $M = \text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}$ ) und  $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]_2$  synthetisiert. Diese wurden unter den gleichen Bedingungen wie  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) in Hydrothermalsynthesen verwendet. Dabei offenbarte sich jedoch ein anderes Reaktionsverhalten als bei Verbindung **16**. Im Falle von Natrium und Kalium als Kationen zeigten die erhaltenen Feststoffe im jeweiligen Pulverdiffraktogramm keine Reflexe. Wenn das Kation im Edukt dagegen  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{Ca}^{2+}$  war, zeigten die Pulverdiffraktogramme der synthetisierten Feststoffe die Reflexe für Böhmit und im Falle des Calciums auch die Reflexe des bekannten Polymorphs des Dimers  $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ . In keinem der vier Fälle wurden Reflexe beobachtet, die einem Zeolith zugeordnet werden konnten.

### 3 Zusammenfassung

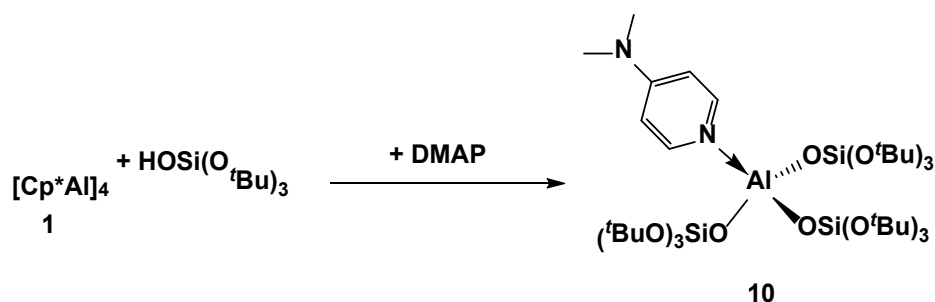
In der vorliegenden Dissertationsarbeit wurden mehrere bisher unbekannte Aluminiumorganylverbindungen synthetisiert und zusammen mit bereits bekannten Aluminiumverbindungen auf ihre Reaktivität gegenüber Hydrolyse und Kondensation untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Hydrolyse von Verbindungen des Typs  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{AlX}_2$  ( $\text{R} = *, \text{N}$ ;  $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ), sowie die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit Wasser unabhängig von den getesteten Zugabemengen und -bedingungen zur Bildung von  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$  und einem amorphem Feststoff, vermutlich  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , führt. Durch eine Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-H})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-O})\text{AlCl}_3]$  (**9**), eines möglichen Intermediates der hydrolytisch initiierten Kondensation von  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$  (**5**), wurde ein Hinweis auf die Komplexität der ablaufenden Mechanismen erhalten. Anhand der Struktur konnte festgestellt werden, dass Umlagerungen der Substituenten zwischen den Aluminiumatomen und Oligomerisierungen zu größeren Clustern stattfinden (siehe Schema 40).



**Schema 40:** Partielle Hydrolyse von  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$  (**5**).

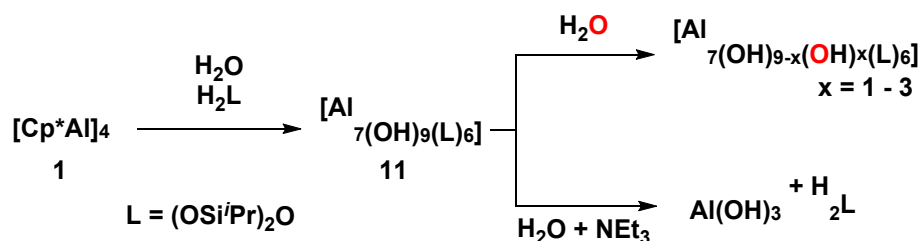
Die Produkte der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  konnten aufgrund der Gelierung in der Hitze nicht vollständig identifiziert werden. Es gelang jedoch durch Zugabe der Lewis-Base 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP), die thermisch stabile Verbindung  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**) zu erhalten (siehe Schema 41). Dieses Alumosiloxan stellte sich, zusätzlich zu seiner thermischen Stabilität, als unempfindlich gegenüber Hydrolyse heraus. Im Gegensatz dazu wurden bei einer Reaktionslösung von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ , welche in Kontakt mit Wasser kam, Kristalle des bekannten Cluster  $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_6]$  (**XXI**) gefunden. Dies zeigt, dass die Hydrolyse und Gelierung der Produkte der Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$

sehr stark von der freien Koordinationsstelle des Aluminiumatoms und damit dessen Lewis-Azidität beeinflusst werden.



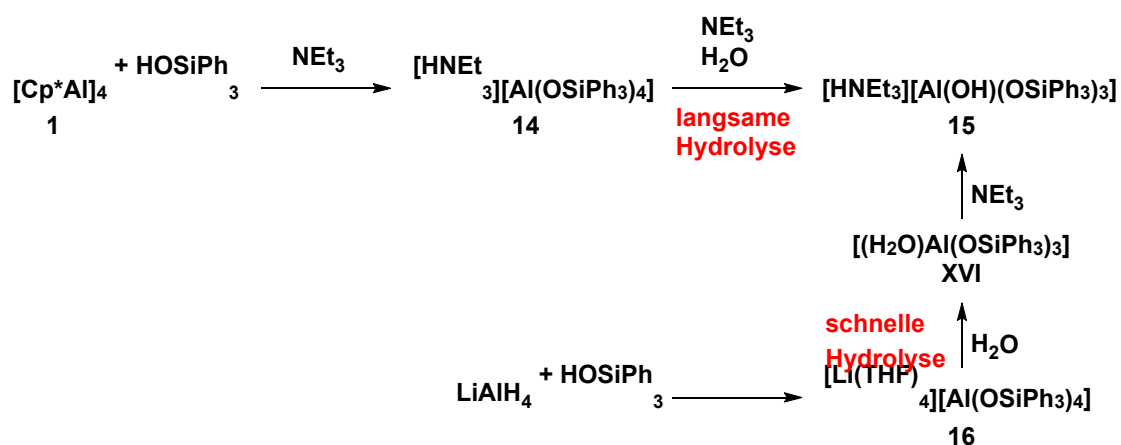
**Schema 41:** Synthese von  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**).

Wenn  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit Tetra-*iso*-propylsiloxandiol zur Reaktion gebracht wird und zusätzlich  $\text{H}_2\text{O}$  in der Lösung vorhanden ist, wird der Cluster  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) erhalten (siehe Schema 42). Die Struktur des Clusters im Festkörper zeigt ein ungewöhnliches Bindungsmotiv, da verbrückende Hydroxygruppen zwischen tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen liegen, womit formal gegen die Löwenstein-Regel verstoßen wird. Aus ESI-MS-Messungen von Reaktionslösungen der Synthese von **11** nach verschiedenen Reaktionszeiten konnte geschlussfolgert werden, dass es sich bei der Bildung des Clusters **11** um einen mehrstufigen Prozess handelt. Es wurden mit steigender Reaktionszeit stetig größere Clusterionen detektiert und erst im letzten Viertel der Reaktionszeit steigt die Konzentration der Verbindung **11** signifikant an. Vermutlich wird sie aus dem Cluster  $[\text{Al}_6(\text{OH})_6((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  gebildet, welcher formal eine „ $\text{Al}(\text{OH})_3$ “ Einheit weniger als **11** enthält. ESI-MS Messungen einer Lösung von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) mit  $^{18}\text{O}$ -Isotopen-markiertem Wasser wiesen einen Austausch der äußeren Hydroxygruppen mit Wasser im Lösungsmittel nach. Damit konnte nachgewiesen werden, dass in Löwenstein-verbotenen Strukturmotiven die verbrückenden Hydroxygruppen zwischen zwei Aluminiumatomen in der Lage sind, mit Wasser auszutauschen und nicht sofort hydrolysiert werden. Im Kontakt mit Aminbasen werden die äußeren Hydroxygruppen von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) deprotoniert, in Gegenwart von  $\text{OH}^-$ - bzw.  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen zersetzt sich der Cluster dagegen. Eine Substitution der äußeren Hydroxygruppen mit Siloxygruppen bzw. ein Austausch mit Methoxygruppen konnte dagegen nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich verhindern die sterisch anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen an den Siliciumatomen in diesem Zusammenhang eine Interaktion mit größeren Molekülen.



**Schema 42:** Synthese und Hydrolyse von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr})_2\text{O})_6]$  (**11**).

Die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSiPh}_3$  in Gegenwart von  $\text{NEt}_3$  führt zur Bildung von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) (siehe Schema 43 oben). Die Stabilität von **14** gegenüber Hydrolyse kann durch Zugabe von freiem  $\text{NEt}_3$  als Base und Erhöhung der Reaktionstemperatur überwunden werden. Es entsteht  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**), dessen Struktur im Festkörper zeigt, dass eine Wasserstoffbrückenbindung des Aminprotons zur Hydroxygruppe ausgebildet wird. Im Kontrast zu der langsamen Hydrolyse von  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) reagiert  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) dagegen direkt mit Wasser bei Raumtemperatur unter Bildung von  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**XVI**) (siehe Schema 43 unten). Dabei konnte ein Hinweis auf den Einfluss des Kations auf die Hydrolyseempfindlichkeit durch eine Kristallstrukturanalyse der Verbindung  $[\text{Li}(\text{OH}_2)(\text{THF})][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**17**) gewonnen werden. Diese zeigt, dass das Lithiumkation klein genug ist, um die Sauerstoffatome der Siloxyliganden zu koordinieren und diese dadurch zu aktivieren. Gleichzeitig wird auch ein Wassermolekül am Lithium koordiniert, wodurch dieses in einer günstigen Ausgangslage für eine Hydrolyse einer der Al–O-Bindungen ist.



**Schema 43:** Synthese und Hydrolyse von Verbindungen des Typs  $\text{M}[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ .

Die Synthesen der Alumosiloxane  $[(\text{DMAP})\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**10**),  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) und  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) sind auch jeweils ausgehend von nicht-subvalenten Verbindungen, z.B.  $\text{AlMe}_3$ , möglich. Bei der Reaktion mit  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) bildeten sich allerdings selbst bei Verwendung unterstöchiometrischer Mengen des jeweiligen Silanols die oben genannten Verbindungen. Folglich sind die Intermediate dieser Reaktionen reaktiver bezüglich der Kondensation mit weiteren Silanolmolekülen als es die Ausgangsverbindung **1** ist. Die Hydrolyse der Alumosiloxane wird durch viele Faktoren beeinflusst, etwa dem Kation, wie beim Vergleich zwischen  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) und  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) gezeigt werden konnte, oder der Hydroxidionenkonzentrationen, deren Einfluss durch die beschleunigte Hydrolyse von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart von zusätzlichem  $\text{NEt}_3$  nachgewiesen werden konnte.

$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) erwies sich auch als geeigneter Single-Source-Precursor für die Hydrothermalsynthese des Zeoliths Li-ABW. Ein weiteres Produkt der Synthese war  $\text{Ph}_3\text{SiOSiPh}_3$ , welches in einem bisher unbekannten Polymorph kristallisierte.



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Arbeitsmethoden & Reagenzien

Die Synthesen aller im Folgenden vorgestellten Verbindungen erfolgten, sofern nicht anders beschrieben, unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit. Dabei wurden sämtliche Chemikalien mittels Standard-Schlenk-Techniken unter einer Argonatmosphäre gehandhabt. Die Lagerung bzw. das Einwiegen aller luft- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte in einer Glovebox vom Typ *MBraun Lab Master 130* unter Argonatmosphäre. Die Handhabung und Abmessung, aller flüssigen Chemikalien, sofern ein Volumen angegeben wird, erfolgte durch Spritzen der Firma *B|Braun*. Tetrahydrofuran (THF) wurde nach dem Standardverfahren getrocknet. Alle anderen Lösemittel (*n*-Pentan, Diethylether, Toluol) wurden einem Lösemittelaufbereitungssystem *SPS-800* der Firma *MBraun* entnommen und anschließend mittels  $\text{®Solvona}$ -Reagenz getrocknet. Alle verwendeten Lösemittel wurden nach dem Trocknen destilliert, viermal mittels „freeze-pump-thaw“ entgast und anschließend unter Schutzgas über Molsieb ( $3 \text{ \AA}$ ) aufbewahrt. Die deuterierten Lösemittel  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  wurden über Na/K-Legierung getrocknet, frisch destilliert, ebenfalls viermal mittels „freeze-pump-thaw“ entgast und unter Argonatmosphäre gelagert. Vorgetrocknetes Triethylamin ( $\text{NEt}_3$ ) wurde zunächst über  $\text{CaH}_2$  refluxiert und abdestilliert, daraufhin mittels  $\text{LiAlH}_4$  getrocknet und vor dem Benutzen frisch destilliert und entgast.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  wurden vor dem Einsatz mehrfach entgast und unter Ar-Atmosphäre gelagert.

## 4.2 Literaturbekannte Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien

Die folgenden Verbindungen wurden entsprechend ihrer Literaturvorschrift hergestellt:  $\text{Cp}^*\text{H}$ ,<sup>[101]</sup>  $\text{Cp}^*\text{NH}$ ,<sup>[102]</sup>  $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**),<sup>[34]</sup>  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**),<sup>[34]</sup>  $\text{Cp}^*\text{AlCl}_2$  (**6**),<sup>[59]</sup>  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**XVI**),<sup>[29]</sup>  $[(\text{Et}_2\text{O})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3]$ ,<sup>[29]</sup>  $\text{Ca}(\text{OSiPh}_3)_2$ ,<sup>[103]</sup> Natrium auf Natriumchlorid dispergiert.<sup>[104]</sup> Die Synthese von Tetra-*iso*-propylsiloxandiol erfolgte entweder ausgehend von dem Siloxan (ABCR) oder Siloxandichlorid (ABCR) nach den jeweiligen Literaturvorschriften.<sup>[105]</sup> Kaliumgraphit ( $\text{KC}_8$ ) wurde durch Schmelzen von Kalium (1.0 Äquiv.) auf Graphit (8.0 Äquiv.) im statischen Hochvakuum bei ca. 350 °C synthetisiert und vor jeder Anwendung frisch hergestellt.<sup>[106]</sup> Natrium- und Lithiumnaphthalinid wurde als Lösung durch Einwiegen äquimolarer Mengen von Natrium oder Lithium und Naphthalin in THF hergestellt und frisch eingesetzt.<sup>[107]</sup> Tris(pentafluorphenyl)boran ( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ )<sup>[108]</sup> wurde gemäß der Literatur hergestellt und vor dem Gebrauch sublimiert.

Kaliumhydroxid wurde zum Trocknen im Vakuum zweimal zur Schmelze gebracht und wieder abkühlen gelassen. Die 30 % Kaliumhydrid-Mineralöl-Suspension (SigmaAldrich) wurde so oft mit Pentan gewaschen, bis ein farbloser pulveriger Feststoff nach dem Trocknen verbleibt.  $\text{HOSiPh}_3$  (ABCR) wurde zur Aufreinigung in THF gelöst, filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet.  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (SigmaAldrich) wurde per Sublimation aufgereinigt.

Alle im Folgenden aufgeführten Chemikalien wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt:  $\text{AlCl}_3$  (ABCR),  $\text{LiAlH}_4$  (SigmaAldrich), *n*-BuLi in Hexan (2.5 M, SigmaAldrich), *t*-BuLi in Pentan (1.7 M, SigmaAldrich),  $\text{H}_2^{17}\text{O}$  (90 %, SigmaAldrich),  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  (96 %, ABCR), 1,8-Bis(*N,N*-dimethylamino)naphthalin (SigmaAldrich), Pd/C 10% (ABCR), Ethyl-3-dimethylaminopropionat (ABCR), 2-Brom-2-buten *cis/trans* Gemisch (ABCR), Anthracen (SigmaAldrich), Naphthalin (SigmaAldrich). Alle weiteren Chemikalien standen bereits im Vorfeld in der Arbeitsgruppe zur Verfügung.

## 4.3 Instrumentelle Analytik

### 4.3.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-spektroskopischen Messungen erfolgten, falls nicht anders angegeben, bei 298 K an einem *Bruker AV III 300* oder *Bruker Avance 400* Spektrometer. Zusätzlich kam noch ein 500 MHz-NMR Spektrometer vom Typ *AVANCE III 500* der Marke *Bruker* zum Einsatz. Die chemischen Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind auf das Restprotonensignal der deuterierten Lösungsmittel mit den folgenden Referenzwerten kalibriert:  $[\text{D}_7]\text{THF}$ :  $\delta = 3.58$  ppm;  $\text{CHDCl}_2$ :  $\delta = 5.32$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ :  $\delta = 7.16$  ppm;  $[\text{D}_7]\text{Toluol}$ :  $\delta = 6.97$  ppm. Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind auf das Signal der jeweiligen Lösemittel referenziert:  $[\text{D}_8]\text{THF}$ :  $\delta = 25.31$  ppm;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 53.84$  ppm;  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\delta = 128.06$  ppm;  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ :  $\delta = 20.43$  ppm. Die aufgenommenen  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -Spektren wurden extern gegen  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\delta = 0.0$  ppm) bzw.  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0.00$  ppm) referenziert. Für die  $^{29}\text{Si}$ - als auch die  $^1\text{H}, ^{29}\text{Si}$ -HMBC-NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan ( $\delta = 0.00$  ppm) als externe Referenz verwendet. Die Aufnahme, Prozession und Auswertung aller erhaltenen 1D- und 2D-NMR-Spektren erfolgte mit der Software TopSpin der Firma Bruker.

Sämtliche Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem Bruker AVANCE 400 Spektrometer mit 4 mm MAS-Probenkopf (Bruker Biospin) gemessen.

### 4.3.2 ATR-IR-Spektroskopie

Die Messung von Infrarotschwingungsspektren wurde an einem *Bruker Vertex 70* Spektrometer durchgeführt. Dieses verfügt über einen pyroelektrischen Detektor (DTGS-Detektor) und eine *Golden-Gate* ATR-Einheit (Diamant; 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ). Der Probenaufrag der pulverförmigen Feststoffe erfolgte in einer Inertgasatmosphäre aus Argon. Die Aufarbeitung der Datensätze als auch die Abbildungen der IR-Spektren erfolgte mit der Software *Origin Pro 2017*.

### 4.3.3 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden durch den Massenspektrometrie-Service der Humboldt-Universität zu Berlin durch Messungen an einem Agilent Technologies 6210 TOF LC/MS oder Thermo Fisher Scientific FT-ICR Massenspektrometer mit Elektrosprayionisation (ESI) erhalten. Zusätzlich stand für die Vermessung aller luftempfindlichen Verbindungen ein ESI-TOF-MS & ein LIDFI-TOF-MS (liquid injection field desorption ionisation) des Typs *Micromass Q-TOF-2* mit einer LIFDI 700-Ionenquelle (*Linden cmS*) zur Verfügung.

### 4.3.4 Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Messung erfolgte an einem Einkristalldiffraktometer vom Typ *Bruker D8 Venture* mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) bei 100 K. Auf die erhaltenen Daten wurde die Multi-scan Absorptionskorrektur in SADABS<sup>[109]</sup> angewendet. Weiterhin wurden die Molekülstrukturen im Festkörper mit der intrinsischen Phasenmethode (SHELXS-97) gelöst.<sup>[110]</sup> Das SQUEEZE-Verfahren<sup>[98]</sup> wurde mittels des Programms PLATON<sup>[111]</sup> ausgeführt. Mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F^2$  wurden alle gemessenen Werte mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome mittels der Programmoberfläche ShelXle<sup>[112]</sup> für ShelX verfeinert. Sofern es in Kapitel 6.2 nicht anders aufgeführt ist, sind die Wasserstoffatome an gerechnete Positionen gesetzt und mit einem riding model verfeinert. Die Darstellung aller gezeigten Strukturen erfolgte mit der Software Mercury v 4.1.0.

Datentabellen der Kristallstrukturanalysen und nähere Informationen zu den Kristallstrukturen sind in Kapitel 6.2 aufgeführt.

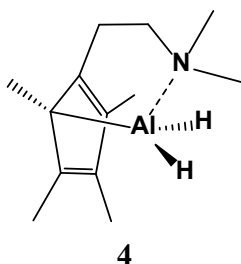
### 4.3.5 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin durchgeführt. Zur Bestimmung des C-, H-, N- und S-Gehalts wurden die Proben in Silberschiffchen in einer Glovebox abgefüllt und in einer *HEKAtech Euro EA 3000*-Apparatur verbrannt.

## 4.4 Synthese neuer Aluminiumorganylverbindungen

### 4.4.1 $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$ (**3**)

Zu einer Mischung von  $\text{LiAlH}_4$  (0.200 g, 5.28 mmol.) und  $\text{AlCl}_3$  (0.699 g, 5.24 mmol) werden rund 30 mL Diethylether per Kondensation zugegeben, die Suspension anschließend unter Rühren langsam aufgetaut und 14 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Absetzen lassen des Feststoffes wird die überstehende Lösung filtriert und auf  $\text{Cp}^*\text{K}$  (hergestellt aus 0.833 g KH & 3.8 mL  $\text{Cp}^*\text{H}$ ) gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur für 18 h gerührt und nach Absetzen lassen des Feststoffes wird die überstehende Lösung filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 2 x 15 mL Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wird auf etwa ein Viertel eingedampft, sodass gerade noch kein Niederschlag auftritt und die Lösung wird danach für 3 d bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Der dabei gebildete Feststoff wird per Filtration abgetrennt und das Filtrat für 30 min im Vakuum belassen, wobei eine farblose Flüssigkeit zurückbleibt. Nachdem diese erneut für 3 d bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert wird, wird ein farbloser Kristall von  $\text{Cp}^*_4\text{Al}_4\text{H}_6$  (**3**), geeignet für die Röntgenkristallstrukturanalyse, erhalten.

4.4.2  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**)

Zu einer Mischung von  $\text{LiAlH}_4$  (0.381 g, 10.0 mmol) und  $\text{AlCl}_3$  (1.339 g, 10.04 mmol) werden rund 50 mL Diethylether per Kondensation zugegeben und die Suspension anschließend 6 h lang unter Rühren langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Absetzen lassen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mittels eines Glasfaserfilters filtriert und auf  $\text{KCp}^{\text{N}}$  (hergestellt aus 1.185 g KH & 5.711 g  $\text{Cp}^{\text{NH}}$ ) gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur für 15 h gerührt und nach Absetzen lassen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mittels eines Glasfaserfilters filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wird auf etwa die Hälfte eingedampft, sodass gerade noch kein Niederschlag auftritt und danach für 3 d bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Der farblose Niederschlag wird durch Filtration gesammelt, das Filtrat erneut eingeeengt und wieder bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, um eine zweite Charge zu erhalten. Nach Vereinen der beiden Chargen und Trocknen im Vakuum wird  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Lagerung einer gesättigten Diethyletherlösung bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen werden. Ausbeute: 1.860 g (42 %)

Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ - &  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale erfolgte mittels eines  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektrums.

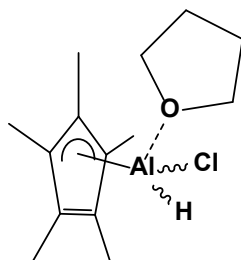
**Analytische Daten für  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**):**

**$^1\text{H}$ -NMR** (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 3.81 (br, AlH), 2.35 (t,  $J$  = 6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.26 (s, 6H,  $\text{Cp}^{\text{meta}}\text{CH}_3$ ), 1.98 (t,  $J$  = 6 Hz, 2H,  $\text{CpCH}_2$ ), 1.95 (s, 6H,  $\text{Cp}^{\text{ortho}}\text{CH}_3$ ), 1.75 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 125.2 ( $\text{Cp}^{\text{meta}}$ ), 115.1 ( $\text{Cp}^{\text{ipso}}$ ), 105.1 ( $\text{Cp}^{\text{ortho}}$ ), 61.6 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 45.1 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.2 ( $\text{CpCH}_2$ ), 11.6 ( $\text{CpCH}_3$ ), 11.5 ( $\text{CpCH}_3$ ) ppm.

**$^{27}\text{Al}$ -NMR** (104.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 122 ( $\omega_{1/2} \approx 1200\text{ Hz}$ ) ppm.

## 4.4.3 Cp\*AlHCl·THF (5)



5

Zu einer Mischung von  $\text{LiAlH}_4$  (0.096 g, 2.5 mmol) und  $\text{AlCl}_3$  (1.012 g, 7.590 mmol, 3 Äq.) werden rund 20 mL Diethylether per Kondensation zugegeben und die Suspension anschließend 6 h lang unter Rühren langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach Absetzen lassen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mittels eines Glasfaserfilters filtriert und auf  $\text{Cp}^*\text{K}$  (hergestellt aus 0.585 g KH & 2.016 g  $\text{Cp}^*\text{H}$ ) gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur für 15 h gerührt und nach Absetzen lassen des Feststoffes wird die überstehende Lösung mittels eines Glasfaserfilters filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 2 x 15 mL Pentan extrahiert. Das Lösungsmittel wird auf etwa ein Viertel eingedampft, sodass gerade noch kein Niederschlag auftritt und danach für 3 d bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Der farblose Niederschlag wird durch Filtration gesammelt und das Filtrat erneut eingeeengt und wieder bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert, um eine zweite Charge zu erhalten. Nach Vereinen der beiden Chargen und Trocknen im Vakuum wird  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$  (5) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute: 1.041 g, (38%)

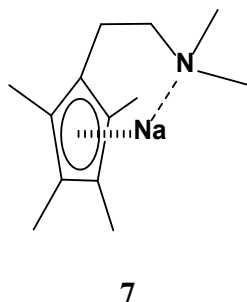
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Lagerung einer gesättigten Pentanlösung bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  gewonnen werden.

**Analytische Daten für  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}\cdot\text{THF}$  (5):**

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 3.99 (br, 1H, AlH), 3.49 (br, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.06 (s, 15H,  $\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$ ), 1.00 (br, 4H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 115.0 ( $\text{C}^{\text{Ring}}$ ), 70.9 (THF), 24.1 (THF), 11.2 ( $\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$ ) ppm.

$^{27}\text{Al-NMR}$  (104.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 39 ( $\omega_{1/2} \approx 1000\text{ Hz}$ ) ppm.

4.4.4 Cp<sup>N</sup>Na (7)

Ein Überschuss NaH (117 mg, 4.88 mmol, 3 Äq.) wird in 8 mL Toluol suspendiert und HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (235 mg, 1.46 mmol) zugegeben. Anschließend wird die Suspension auf rund 120 °C erhitzt und 1 d unter Rückfluss gerührt (Achtung: Gasentwicklung!). Nach Absetzen lassen wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Es wird NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> als ein farbloser Feststoff erhalten und dieser wird ohne Aufarbeitung weiter umgesetzt.

In einem Young-NMR Rohr wird NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (10 mg, 54 μmol, 1.1 Äq.) vorgelegt, Cp<sup>N</sup>H (10 mg, 51 μmol) und 0.6 mL [D<sub>8</sub>]THF zugegeben und anschließend geschüttelt. (NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist eine ausreichend starke Base um THF zu polymerisieren, daher sollten lange Standzeiten in diesem Lösungsmittel vermieden werden). <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie weist in Lösung die Signale von Cp<sup>N</sup>Na (7) und HN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- & <sup>13</sup>C-NMR-Signale erfolgte mittels eines <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC-Spektrums.

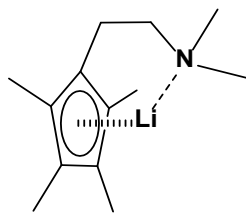
Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Übersättigung einer gesättigten THF-Lösung mit Pentan und Lagerung für zwei Wochen gewonnen werden.

**Analytische Daten für Cp<sup>N</sup>Na (7):**

<sup>1</sup>H-NMR (500.1 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 2.61 (t, 2H, Cp<sup>ipso</sup>CH<sub>2</sub>), 2.37 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.12 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.02 (s, 6H, Cp<sup>ortho</sup>CH<sub>3</sub>), 1.98 (s, 6H, Cp<sup>meta</sup>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (125.8 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 107.7 (Cp<sup>ipso</sup>), 106.4 (Cp<sup>meta</sup>), 104.5 (Cp<sup>ortho</sup>), 63.4 (NCH<sub>2</sub>), 46.1 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.8 (Cp<sup>ipso</sup>CH<sub>2</sub>), 12.3 (Cp<sup>ortho</sup>CH<sub>3</sub>), 12.1 (Cp<sup>meta</sup>CH<sub>3</sub>) ppm.



4.4.5 Cp<sup>N</sup>Li (8)

8

Cp<sup>N</sup>H (50 mg, 0.26 mmol) wird in 5 mL Diethylether gelöst und unter Rühren langsam <sup>t</sup>BuLi (0.17 mL, 1.7 M, 0.29 mmol, 1.1 Äq.) zu getropft. Innerhalb kurzer Zeit trübt sich die Lösung und es wird für 1 h gerührt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 3 mL Pentan gewaschen, wonach erneut im Vakuum getrocknet wird. Es wird Cp<sup>N</sup>Li (8) als farbloser Feststoff erhalten. Die Zuordnung der <sup>1</sup>H- & <sup>13</sup>C-NMR-Signale erfolgte mittels eines <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-HMBC-Spektrums.

**Analytische Daten für Cp<sup>N</sup>Li (8):**

<sup>1</sup>H-NMR (300.1 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 2.54 (t, 2H, Cp<sup>ipso</sup>CH<sub>2</sub>), 2.30 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 2.08 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.96 (s, 6H, Cp<sup>ortho</sup>CH<sub>3</sub>), 1.91 (s, 6H, Cp<sup>meta</sup>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 107.7 (Cp<sup>ipso</sup>), 107.6 (Cp<sup>meta</sup>), 105.1 (Cp<sup>ortho</sup>), 62.4 (NCH<sub>2</sub>), 45.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.5 (Cp<sup>ipso</sup>CH<sub>2</sub>, überlagert durch [D<sub>8</sub>]THF-Signal), 11.3 (Cp<sup>ortho</sup>CH<sub>3</sub>), 11.2 (Cp<sup>meta</sup>CH<sub>3</sub>) ppm.

4.4.6 Umsetzungen von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) mit Reduktionsmitteln***KC<sub>8</sub> als Reduktionsmittel:***

## a) mit Lösungsmittel

In einem Schlenkkolben wird  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) (100 mg, 0.345 mmol) zu frisch zubereitetem  $\text{KC}_8$  gegeben und anschließend etwa 10 mL Lösungsmittel hinzugefügt. Die Mischung wird optional im Ultraschallbad behandelt (siehe Tabelle unten) und anschließend für die Reaktionszeit bei der gewählten Reaktionstemperatur mit einem glasummantelten Rührfisch gerührt und nach Absetzen lassen filtriert und der Rückstand mit THF extrahiert. Die beiden Filtrate werden jeweils im Vakuum getrocknet und die so entstandenen Rückstände NMR-spektroskopisch untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR** Spektroskopie zeigt die Signale von unreaktiertem  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) im Toluol-Rückstand und im THF-Rückstand Signale des aus der Zersetzung entstandenem  $\text{Cp}^{\text{NH}}$ .

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 2.63 - 2.20$  (m), 2.19 (s), 2.17 (s), 2.08 (s), 1.83-1.74 (m), 1.29 (s), 0.99 (s), 0.97 (s), 0.92-0.83 (m) ppm.

Äq. $\text{KC}_8$	Lösungsmittel	Temperatur	Zeit	Ultraschall
2	$\text{Et}_2\text{O}$	Raumt.	42 h	Nein
2	$\text{Et}_2\text{O}$	Raumt.	19 h	Nein
5	Toluol	Raumt.	4 d	Nein
6	Toluol	70 °C	20 h	70 °C, 2 h

## b) als Festphasenreaktion

In einer Glovebox werden frisch zubereitetes  $\text{KC}_8$  (350 mg, 2.55 mmol, 3.5 Äq.) und  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) (212 mg, 0.731 mmol) in einem Mörser vermischt und 5 min lang gemörsert. Das Gemisch wird in einen Schlenkkolben überführt und erst mit Toluol und anschließend mit THF extrahiert. Die beiden Filtrate werden jeweils im Vakuum getrocknet und die so entstandenen Rückstände NMR-spektroskopisch untersucht.

**<sup>1</sup>H-NMR** Spektroskopie zeigt die Signale von unreaktiertem  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) im Toluol-Rückstand und ebenso im THF-Rückstand, bei dessen Messung auch Signale von  $\text{Cp}^{\text{NH}}$  zu beobachten sind.

***Na als Reduktionsmittel:*****a) mit organischem Lösungsmittel**

In einem Schlenkkolben wird  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) (200 mg, 0.689 mmol) zu Natrium (33 mg, 1.4 mmol, 2 Äq.) gegeben und anschließend etwa 10 mL Toluol hinzugefügt. Die Mischung wird 2 h bei 60 °C im Ultraschallbad behandelt, anschließend für 4-8 d bei 90 °C mit einem glasummantelten Rührfisch gerührt und nach Absetzen lassen filtriert. Der Rückstand der Filtration wird mit THF extrahiert. Die beiden Filtrate werden jeweils im Vakuum getrocknet und die so entstandenen Rückstände NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie zeigt die Signale von unreagiertem  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) im Toluol-Rückstand und im THF-Rückstand Signale von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Na}$  (**7**), sowie von aus der Zersetzung entstandenem  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$ .

Wenn der Reaktion Naphthalin als Katalysator (5-20 mol%) oder stöchiometrisch als Natriumnaphthalenid zugegeben wird, wird keine Bildung von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Na}$  (**7**) beobachtet, sondern nur Signale von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$  und weiteren Zersetzungsprodukten.

**b) mit  $\text{NH}_3$  als Lösungsmittel**

In einem Schlenkkolben wird  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) (200 mg, 0.689 mmol) zu Natrium (33 mg, 1.4 mmol, 2 Äq.) gegeben und der Kolben unter Vakuum gesetzt. Der Kolben wird mittels flüssigen Stickstoffs herunter gekühlt und etwa 5 mL flüssiges  $\text{NH}_3$  einkondensiert. Anschließend wird ein *iso*-Propanol-Kältebad (ca. -80 °C) zum Kühlen benutzt und die Gasatmosphäre immer wieder mit neuem  $\text{NH}_3$  nachgefüllt. Die Mischung wird 1 h gerührt und anschließend innerhalb 1 h auf -30 °C auftauen lassen. Sobald der Siedepunkt von  $\text{NH}_3$  erreicht ist, entstehen große Volumina Gas, welche über einen Blasenähler abgelassen werden. Der graue Rückstand wird mit  $[\text{D}_8]\text{THF}$  extrahiert, und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie zeigt nur Signale von Zersetzungsprodukten.

Wenn der Reaktion kurz vorm Verdampfen des  $\text{NH}_3$  zusätzlich 3 mL THF zugegeben wird als Lösungsmittel, ändert dies nicht die beobachteten Signale.

##### c) als Festphasenreaktion

In einer Glovebox werden Na/K Legierung (125 mg, 2.55 mmol, 13 Äq.) und  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) (55 mg, 0.190 mmol) in einem Mörser vermischt und 5 min lang gemörsert. Das Gemisch wird in einen Schlenkkolben überführt und mit THF extrahiert. Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet und der so entstandene Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie zeigt die Signale von unreaktiertem  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**), sowie zu einem kleinen Prozentsatz Signale von Zersetzungsprodukten.

##### ***Li als Reduktionsmittel:***

In einem Schlenkkolben wird  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) (200 mg, 0.689 mmol) in etwa 10 mL THF gelöst. Anschließend wird bei  $\sim -20\text{ }^\circ\text{C}$  unter Rühren langsam frisch zubereitetes Lithiumnaphthalenid (1.4 mmol, 2 Äq.) oder Lithiumanthrazenid (1.4 mmol, 2 Äq.) zu getropft. Die Lösung wird 16 h gerührt und auftauen gelassen. Danach wird die Lösung abfiltriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie zeigt die Signale von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{Li}$  (**8**), sowie von aus der Zersetzung entstandenem  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{H}$ .

### 4.4.7 Umsetzungen von $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$ (**6**) mit Reduktionsmitteln in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Es werden  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**) (15 mg, 0.052 mmol) und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (27 mg, 0.053 mmol) zu frisch hergestelltem  $\text{KC}_8$  (ausgehend von 4 mg K, 0.1 mmol, 2 Äq.) gegeben und anschließend etwa 5 mL Toluol zugegeben. Die Suspension wird für 2 h bei 60 °C gerührt und danach die rote Lösung filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum soweit es geht eingeeengt. Die rote viskose Substanz wird anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^1\text{H}$ -NMR** (500.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Tol}$ ):  $\delta = 3.80 - 0.20$  (m), 2.15 (t), 2.02 (s), 1.93 (t), 1.90 (s), 1.76 (s), 0.99 (s), 0.97 (s), 0.92-0.83 (m) ppm.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (160.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Tol}$ ):  $\delta = 40$  (br), -5 (br), -12.8 (br m), -13.4 – -14.4 (m), -15.0 – -16.4 (m), -24.8 (d,  $^1J_{\text{B-H}} = 80$  Hz,  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (125.8 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Tol}$ ):  $\delta = 149.7, 147.7, 126.2, 113.9, 105.5, 60.7, 46.8, 21.3, 11.6, 11.4$  ppm.

**$^{19}\text{F}$ -NMR** (470.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Tol}$ ):  $\delta = -126.0 - -138.0$  (m), -134.3 (m, *o*- $\text{C}_6\text{F}_5$   $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ), -142.0 (m), -143.0 – -150.0 (m), -156.0 – -168.1 (m) – -162.0 (m, *p*- $\text{C}_6\text{F}_5$   $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ), -165.7 (m, *m*- $\text{C}_6\text{F}_5$   $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ) ppm.

**$^{27}\text{Al}$ -NMR** (130.3 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Tol}$ ):  $\delta = 37$  ( $\omega_{1/2} \approx 400$  Hz) ppm.

Wenn der viskose Rückstand immer wieder für mindestens eine Stunde im Vakuum getrocknet wird und dann mit Argon umspült wird, wird nach 5 Zyklen ein roter Feststoff erhalten. Dieser wird mittels ATR-IR-Spektroskopie untersucht.

**IR** (ATR, Diamant):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3750\text{-}2550$  (br, O–H), 2965 (w), 2918 (w), 2859 (w), 2742 (br), 2386 (w, B–H), 1642 (m), 1511 (m), 1458 (vs), 1413 (w), 1382 (w), 1261 (m), 1223 (w), 1089 (s), 1016 (m), 965 (vs), 913 (w), 799 (m), 768 (w), 756 (w), 732 (w), 695 (m), 688 (m), 663 (m), 607 (m), 569 (w), 537 (w), 519 (m), 514 (m), 486 (w), 468 (m), 404 (m).

## 4.5 Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen

### 4.5.1 Umsetzung von $\text{Cp}^{\text{R}}\text{AlX}_2$ Spezies mit $\text{H}_2\text{O}$

Es werden 0.05 mmol der jeweiligen Substanz ( $(\text{Cp}^*\text{AlH}_2)_3$  (**2**),  $\text{Cp}^*\text{AlHCl}$  (**5**),  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (**4**),  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlCl}_2$  (**6**),  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**)) in einem Schlenkkolben eingewogen und anschließend rund 5 mL des jeweiligen Lösungsmittels (THF; Toluol) zugegeben und anschließend eine der folgenden Varianten zur Zugabe einer abgemessenen Menge Wasser verwendet:

Zugabe- art	Beschreibung	Getestete Verb.	Lösungs- mittel	Wasser- menge
<i>A</i>	Unter Rühren bei Raumtemperatur tropfenweise $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe mittels Spritze	<b>2, 5, 4, 6, 1</b>	THF oder Toluol	1, 2 oder 3 Äq.
<i>A'</i>	Unter Rühren bei 50 °C tropfenweise $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe mittels Spritze	<b>2, 5, 4, 6, 1</b>	THF oder Toluol	1, 2 oder 3 Äq.
<i>B</i>	Vermischen von $\text{H}_2\text{O}$ mit ~5 mL THF oder $\text{Et}_2\text{O}$ und unter Rühren tropfenweise Zugabe dieses Gemischs	<b>5, 1</b>	THF oder Toluol	1, 2 oder 3 Äq.
<i>C</i>	Durch Glaswand separierte Gefäße für Wasser und die aluminiumhaltige Lösung, deren Gasraum jedoch verbunden ist	<b>2, 5</b>	THF	1 oder 2 Äq.
<i>C'</i>	Gleicher Aufbau wie bei <i>C</i> , jedoch liegt das Wasser diesmal in 2 ml THF gelöst vor	<b>2, 1</b>	THF	1 oder 2 Äq.

Je nach Art der Zugabe wird die Lösung nach 20 Minuten (*A*, *A'* & *B*) oder 3 Wochen (*C* & *C'*) abfiltriert, das Filtrat im Vakuum getrocknet und NMR spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H}$ -NMR Spektren in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  weisen ausschließlich Signale für  $\text{Cp}^{\text{R}}\text{H}$  auf, wenn drei oder mehr Äquivalente  $\text{H}_2\text{O}$  pro Aluminiumatom eingesetzt werden, wenn weniger Äquivalente eingesetzt werden, werden zusätzlich die Signale für nicht umgesetztes Edukt beobachtet.

Zusätzlich wird jeweils ein röntgenamorpher Feststoff erhalten.

4.5.2 Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) mit  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ 

In getrennten Schlenkkolben werden  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) (5 mg, 0.008 mmol) und  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (17 mg, 0.063 mmol, 8 Äq.) in 0.4 mL bzw. 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Beide Lösungen werden auf 80 °C erhitzt und zur Temperaturkonstanz mindestens 2 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird die heiße  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Lösung schnellstmöglich mittels Transferkanüle zur  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) enthaltenden Lösung gegeben, woraufhin eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 5 min wird der Reaktionskolben in einem Kühlbad möglichst schnell auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung in ein vorbereitetes NMR-Rohr überführt.

Die Signale können  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3]$  (**A**),  $\text{HOSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  (**S**),  $\text{Cp}^*\text{H}$  (**C**) or  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) oder bis jetzt nicht näher identifizierten Spezies (**X**) zugeordnet werden.

**$^1\text{H}$ -NMR:** (500.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 4.47 (s,  $H_2$ ), 2.42 (q,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, **C**), 1.92 (s, **X**), 1.90 (s, **1**), 1.81 (s, **C**), 1.75 (s, **C**), 1.50 (s,  $^t\text{Bu}$ , **A**), 1.39 (s, **S**), 1.00 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8$  Hz, **C**) ppm.

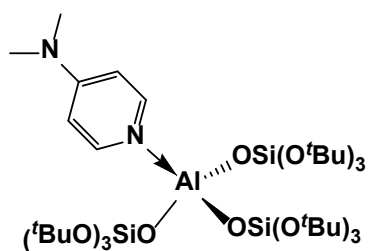
**$^{13}\text{C}$ -NMR** (125.8 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 137.7 (**C**), 134.6 (**C**), 114.1 (**X**), 72.8 (**A**), 72.7 (**X**), 72.5 (**X**), 72.1 (**X**), 52.0 (**C**), 32.3 (**X**), 32.2 (**X**), 32.1 (**X**), 32.0 (**A**), 31.6 (**S**), 14.3 (**C**), 11.8 (**C**), 11.3 (**C**), 10.9 ( $\text{Cp}^*$ , **X**) ppm.

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (130.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -58 ( $\omega \approx 340$  Hz, **X**), -80 ( $\omega \approx 110$  Hz, **1**) ppm.

**$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  HMBC** (500.1/99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 1.50/-95 (**A**), 1.39/-90 (**S**) ppm.

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) neg: 833.47 (100)  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3 + \text{OH}]^-$ , 847.49 (11)  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3 + \text{OCH}_3]^-$ ; pos: 839.47 (75)  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3 + \text{Na}^+]$ , 855.44 (20)  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3 + \text{K}^+]$ , 879.46 (100)  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3 + \text{NaOH} + \text{Na}^+]$ , 895.43 (41)  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_3 + \text{NaOH} + \text{K}^+]$ .

Wenn der Kolben der Reaktionslösung nach dem Abkühlen zur Luft geöffnet und 2 d stehen gelassen wird, werden farblose Kristalle von der bekannten Verbindung  $[\text{Al}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3)_6] \cdot (\text{C}_6\text{H}_6)_2$  erhalten.

4.5.3 [(DMAP)Al(OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**10**)**10**

Es werden [Cp\*Al]<sub>4</sub> (**1**) (100 mg, 0.154 mmol), HOSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> (490 mg, 1.85 mmol, 12 Äq.) und 4-Dimethyl-aminopyridin (DMAP) (75 mg, 0.61 mmol, 4 Äq.) in 10 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird auf 80 °C erhitzt. Nach 5 min Rühren ist keine Gasentwicklung mehr zu beobachten und die Lösung hat sich entfärbt. Nach insgesamt 10 min Rühren wird die Heizquelle entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff in 0.5 mL Pentan gelöst. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat für 3 d bei -40 °C gelagert, wodurch [(DMAP)Al(OSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**10**) als farblose Kristalle erhalten wird. Ausbeute: 249 mg (43 %)

Verbindung **10** ist sehr gut löslich in apolaren Lösungsmitteln wie Benzen und Pentan, schlecht löslich in Ethern wie Diethylether und THF und vollständig unlöslich in Wasser.

**<sup>1</sup>H-NMR**: (500.1 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 9.00 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2H, *o*-DMAP), 6.20 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7 Hz, 2H, *m*-DMAP), 1.88 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.59 (s, 81H, <sup>t</sup>Bu) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 155.7 (DMAP), 148.6 (DMAP), 105.6 (DMAP), 71.7 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.0 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 32.3 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

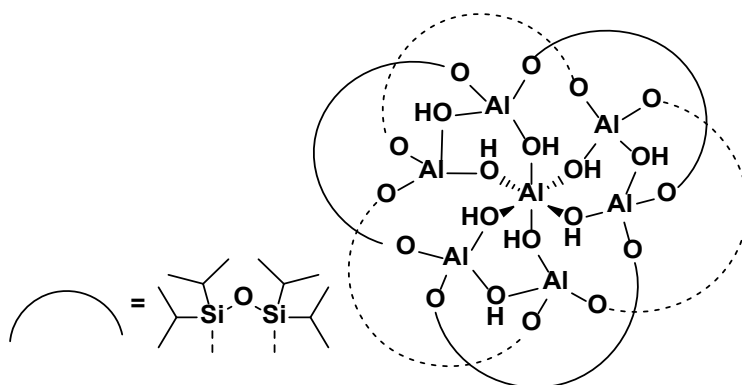
**<sup>27</sup>Al-MAS-NMR** (104.3 MHz, reines Pulver, ν<sub>rot</sub> = 20 kHz): δ = 55.0 (ν<sub>Q</sub> = 1.669 MHz, η<sub>Q</sub> = 0.05) ppm.

**<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si HMBC** (500.1/99.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.59/-97 ppm.

**IR** (rein, ATR/Diamant): ν̃ [cm<sup>-1</sup>] = 405 (w), 430 (w), 472 (m), 480 (w), 507 (w), 514 (w), 569 (w), 583 (w), 659 (w), 698 (m), 769 (w), 826 (m), 1021 (s), 1042 (s), 1072 (m), 1134 (w), 1193 (m), 1238 (m), 1361 (m), 1386 (w), 1459 (w), 1473 (w), 1551 (w), 1630 (m), 2871 (w), 2906 (w), 2929 (w), 2971 (m).

**MS (ESI)**: *m/z* (%): 961.56 (100) [*M*+Na<sup>+</sup>], 839.47 (47) [*M*-(C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)+Na<sup>+</sup>].



4.5.4  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**)**11**

10 mL Toluol und 0.1 mL THF werden zu einem Gemisch von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) (65 mg, 0.10 mmol) und  $^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})^i\text{Pr}_2$  (96 mg, 0.34 mmol, 3.4 Äq.) in einem Schlenkkolben gegeben. Danach wird zuerst  $\text{H}_2\text{O}$  (10  $\mu\text{L}$ , 0.56 mmol, 5.6 Äq.) zugegeben, woraufhin die Reaktionsmischung verschlossen und 48 h bei 95 °C gerührt wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden dann im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand zweimal mit je 2 mL kaltem Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) als farbloser Feststoff erhalten.

Der Cluster **11** ist gut löslich in THF und heißem Toluol.

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle von **11**·Toluol werden erhalten, wenn eine gesättigte Toluollösung von **11** für 3 d bei -26 °C gelagert wird.

Wenn **11** in THF gelöst wird und die Lösung langsam an Luft verdampfen kann, werden Kristalle von **11**·( $\text{H}_2\text{O}$ ·3THF)<sub>1.5</sub> erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 7.87 (s, 3H, OH), 5.55 (s, 6H, OH), 1.21-0.79 (m,  $^i\text{Pr}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 19.6, 19.4, 19.1, 19.0, 18.9, 18.6, 18.6, 18.4, 16.6, 16.4, 15.7, 15.3 ppm.

**$^{29}\text{Si}$  NMR** (79.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ , 50 °C):  $\delta$  = -23.0, -24.6 ppm.

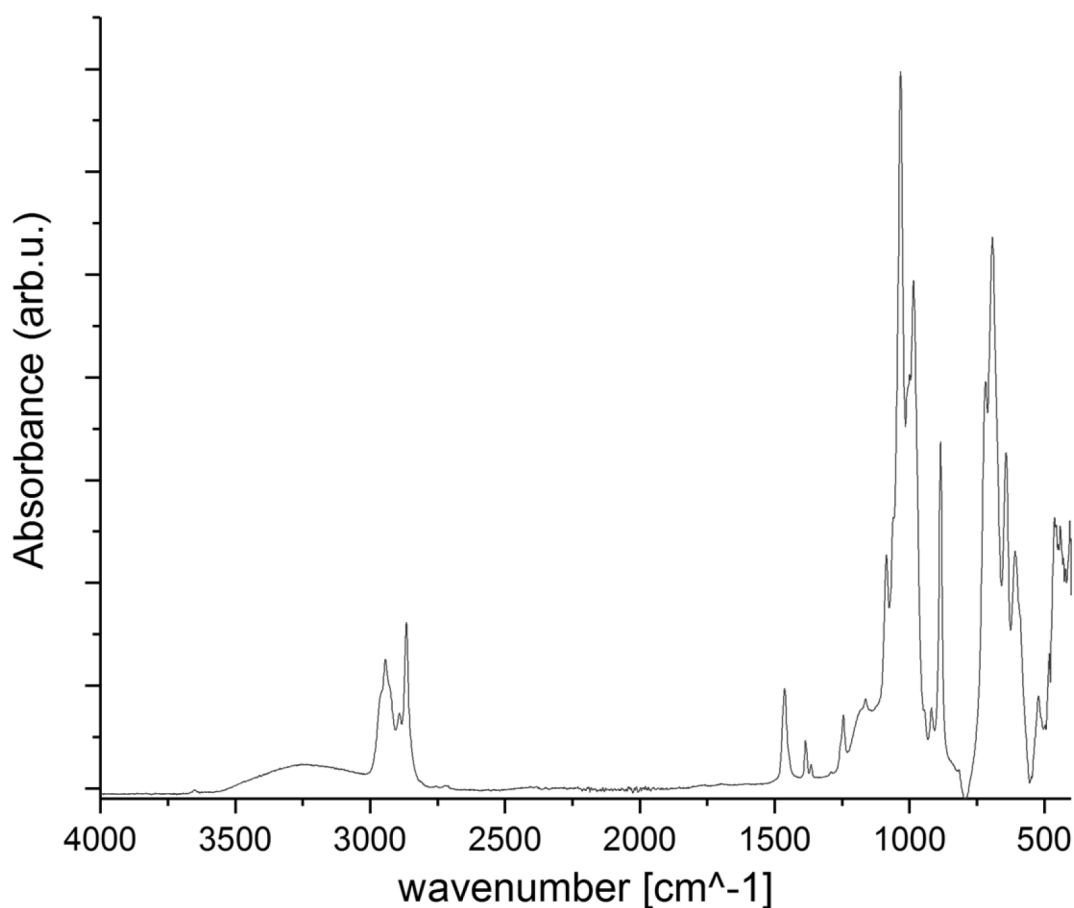
**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR** (104.3 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 5.2 ( $\omega \approx 15$  Hz, zentrale  $\text{Al}(\text{OH})_6$  Einheit) ppm.

**$^{27}\text{Al}$  MAS NMR** (104.3 MHz, rein,  $\nu_{\text{rot}} = 25$  kHz):  $\delta = 61.7$  ( $\nu_{\text{Q}} = 1.175$  MHz,  $\eta_{\text{Q}} = 1.00$ ), 5.3 (Gauss,  $\omega_{1/2} \approx 500$  Hz) ppm.

**IR** (rein, ATR/Diamond):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3560-2850 (br, OH), 2943 (m), 2891 (m), 2865 (m), 1463 (m), 1385 (w), 1365 (w), 1245 (w), 1162 (w), 1085 (m), 1033 (s), 985 (s), 884 (s), 717 (m), 692 (s), 642 (m), 609 (m), 502 (m), 462 (m), 441 (m), 405 (m).

**MS (ESI):**  $m/z$  (%): 1999.85 (100) [ $M-H$ ] $^{-}$ .

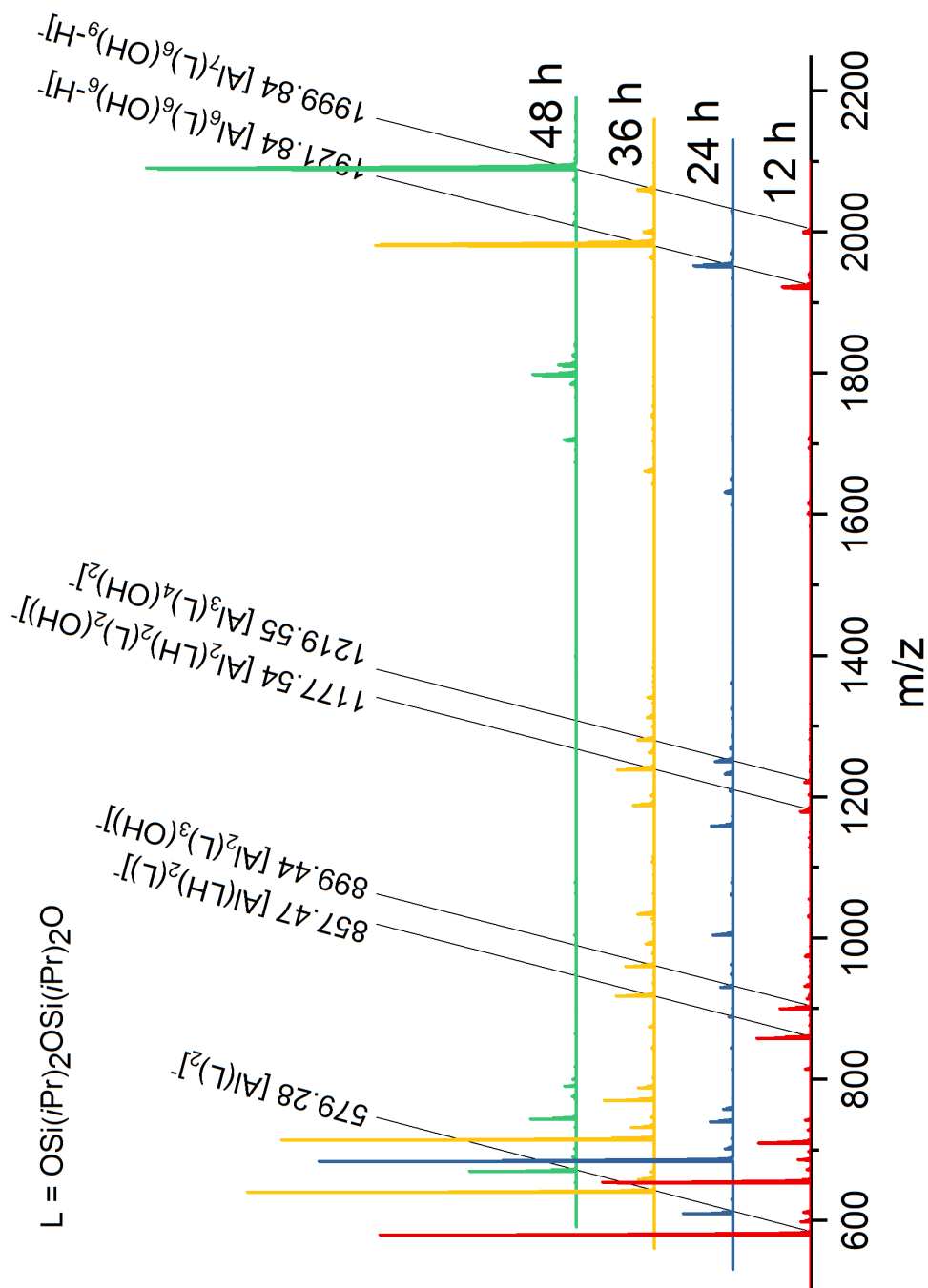
**Elementaranalyse:** Ber. (%) für  $\text{C}_{72}\text{H}_{177}\text{Al}_7\text{O}_{27}\text{Si}_{12}$ : C 43.22, H 8.92; Gef.: C 43.88, H 8.95.



**Abbildung 25:** ATR-IR Spektrum von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**)

4.5.5 Verfolgung der Synthese von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**)

Vier parallele Synthesen für  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) werden nach der im obigen Kapitel 4.5.4 wiedergegebenen Vorschrift angesetzt, jedoch werden die vier Reaktionsansätze nach 12, 24, 36 bzw. 48 h gestoppt und drei Tropfen der Lösung in 1 mL Toluol verdünnt. Die so entstandene Probenlösung wird mittels ESI-MS untersucht.



**Abbildung 26:** ESI-MS Daten der Synthese von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) nach verschiedenen Reaktionszeiten.

### 4.5.6 Austauschreaktion von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ (**11**) mit $^{18}\text{O}$ -Isotop angereichertem Wasser

Verbindung **11** (14 mg, 0.0070 mmol) wird in 2 mL THF gelöst und mit 50 %  $^{18}\text{O}$ -Isotop angereichertem Wasser (5.0  $\mu\text{L}$ , 0.25 mmol, 3.5 Äq.) versetzt. Die Lösung wird zum Vermischen geschüttelt und anschließend unter Argon-Schutzgasatmosphäre für eine Woche bei Raumtemperatur gelagert. Nachdem etwas Lösung für eine **ESI-MS**-Messung abgenommen wird, wird die restliche Lösung an Luft stehen gelassen und noch einmal mittels **ESI-MS**-Messungen nach 5 und 21 Tagen vorgenommen.

Die Verhältnisse wurden mit der „calculate atom exchange“ Funktion des Programms Mmass berechnet.<sup>[113]</sup>

#### 4.5.7 Zersetzung von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ (**11**) in Gegenwart von $\text{H}_2\text{O}$

Der Cluster **11** (4 mg, 0.002 mmol) wird in 0.7 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  in einem NMR-Rohr gelöst und anschließend  $\text{H}_2\text{O}$  (5  $\mu\text{L}$ , 0.3 mmol) zugegeben. Das NMR-Rohr wird geschüttelt und die Probe daraufhin nach 5 min, 1 d und 10 d mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind die Signale von **11** und die Bildung von  $^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})^i\text{Pr}_2$  zu beobachten.

$^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 5.13$  (s, OH), 1.06-0.76 (m,  $^i\text{Pr}$ ) ppm.

#### 4.5.8 Zersetzung von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ (**11**) in Gegenwart von $\text{H}_2\text{O}$ & $\text{NEt}_3$

Der Cluster **11** (5 mg, 0.003 mmol) wird in 0.7 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  in einem NMR-Rohr gelöst und anschließend  $\text{H}_2\text{O}$  (5  $\mu\text{L}$ , 0.3 mmol) und  $\text{NEt}_3$  (2  $\mu\text{L}$ , 0.01 mmol) zugegeben. Das NMR-Rohr wird geschüttelt und die Probe daraufhin nach 5 min, 1 d und 10 d mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind nach 10 d nur noch Spuren von **11** zu detektieren und größtenteils die Bildung von  $^i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OH})(\mu\text{-O})\text{Si}(\text{OH})^i\text{Pr}_2$  zu beobachten.

Relevante Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Kapitel 4.5.7 & 4.5.8 sind in Abbildung 15 am Ende von Kapitel 2.2.5 dargestellt.

### 4.5.9 Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ (**11**) gegenüber $\text{NEt}_3$

$[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) (7 mg, 0.004 mmol) wird in einem NMR-Rohr in 0.5 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst, woraufhin  $\text{NEt}_3$  (10  $\mu\text{L}$ , 0.072 mmol) zugegeben wird. Das NMR-Rohr wird verschlossen, geschüttelt und anschließend NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 5.55 (s, OH), 2.43 (q,  $J$  = 7 Hz, Amin- $\text{CH}_2$ ), 1.21-0.79 (m,  $^i\text{Pr}$ ), 0.96 (t,  $J$  = 7 Hz, Amin- $\text{CH}_3$ ) ppm.

Nach der NMR-Messung wird das NMR-Rohr in einem Ölbad für 2 d auf 60 °C erhitzt und erneut ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen.

Es wurde keine Veränderung im Vergleich zur Messung vor dem Heizen beobachtet.

4.5.10 Reaktivität von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**)

## gegenüber 1,8-Bis(N,N-dimethylamino)naphthalin

$[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) (5 mg, 0.003 mmol) wird in einem NMR-Rohr in 0.8 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst, woraufhin 1,8-Bis(N,N-dimethylamino)naphthalin (7 mg, 0.03 mmol) zugegeben wird. Das NMR-Rohr wird verschlossen, geschüttelt und anschließend die Probe nach 10 min, sowie nach 16 h NMR-spektroskopisch untersucht.

Es ist keine Veränderung zum reinen Cluster **11** zu beobachten.

Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 0.8 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Nach dem Schütteln löst sich der Feststoff vollständig und die Lösung wird nach 10 min NMR-spektroskopisch untersucht.

(Signale von 1,8-Bis(N,N-dimethylamino)naphthalin sind mit Amin gekennzeichnet)

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.44 (dd,  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 1 Hz, Amin), 7.28 (t,  $J$  = 8 Hz, Amin), 6.87 (dd,  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 1 Hz, Amin), 6.36 (s, 3H, OH), 5.95 (s, 6H, OH), 2.61 (s, Amin), 1.60-0.86 (m,  $^i\text{Pr}$ ) ppm.

Nach 17 h wird die Probe erneut NMR-spektroskopisch untersucht.

**$^1\text{H}$  NMR** (300.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.44 (dd,  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 1 Hz, Amin), 7.28 (t,  $J$  = 8 Hz, Amin), 6.87 (dd,  $J$  = 8 Hz,  $J$  = 1 Hz, Amin), 5.88 (s, OH), 2.61 (s, Amin), 1.60-0.86 (m,  $^i\text{Pr}$ ) ppm.

### 4.5.11 Reaktivität von $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$ (**11**)

gegenüber KOH bzw. Essigsäure

#### *a) KOH*

Ein Gemisch von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) (6 mg, 0.003 mmol) und KOH (2 mg, 0.03 mmol) wird in einem NMR-Rohr in 0.8 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst. Das NMR-Rohr wird verschlossen, geschüttelt und die Probe anschließend nach 10 min, sowie nach 16 h NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 10 min:

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 7.28 (s), 7.10 (s), 6.70 (s), 5.94 (s), 5.03 (m, SiOH), 2.60 (br,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.22-0.60 (m) ppm.

Nach 16 h:

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 2.60 (br,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1.22-0.60 (m) ppm.

#### *b) Essigsäure*

$[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) (6 mg, 0.003 mmol) wird in einem NMR-Rohr in 0.8 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst und Essigsäure (8  $\mu\text{L}$ , 0.1 mmol) zugegeben. Das NMR-Rohr wird verschlossen, geschüttelt und anschließend nach 10 min, sowie nach 16 h NMR-spektroskopisch untersucht.

Nach 10 min sind bereits fast keine Signale des Clusters **11** zu beobachten und nach 16 h können nur noch Signale von Essigsäure und dem freien Siloxandiol detektiert werden.



## 4.5.12 Reaktivitätsuntersuchungen an

*a)  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$* 

$[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) (6 mg, 0.003 mmol) wird in einem NMR-Rohr in 0.7 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst und  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  (1  $\mu\text{L}$ , 0.02 mmol) zugegeben. Das NMR-Rohr wird verschlossen, geschüttelt und 1 d lang auf 60 °C erhitzt.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind nur die Signale der Edukte zu beobachten.

*b)  $\text{ISiMe}_3$* 

$[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]$  (**11**) (5 mg, 0.003 mmol) wird in einem NMR-Rohr in 0.8 mL  $[\text{D}_8]\text{THF}$  gelöst und  $\text{NEt}_3$  (2  $\mu\text{L}$ , 0.02 mmol) sowie  $\text{ISiMe}_3$  (2  $\mu\text{L}$ , 0.01 mmol) zugegeben. Das NMR-Rohr wird verschlossen, geschüttelt und 1 d lang auf 60 °C erhitzt.

Im  $^1\text{H}$ - &  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum sind nur die Signale der Edukte bzw. der deprotonierten Form des Clusters zu beobachten.

### 4.5.13 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ (**1**) mit $\text{HOSiPh}_3$

#### a) Lagerung unter Luftabschluss

In einem Schlenkkolben werden  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) (25 mg, 0.038 mmol) und  $\text{HOSiPh}_3$  (86 mg, 0.31 mmol, 8 Äq.) vorgelegt und dann in 5 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wird bei 90 °C für 3 h gerührt und nach Abkühlen lassen wird die überstehende Lösung filtriert. Das Filtrat wird verschlossen und bei Raumtemperatur für 2 Wochen stehen gelassen. Es bilden sich farblose Kristalle von  $[\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_5][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ Toluol}$  (**12·2Toluol**).

NMR-Messung nach drei Stunden bei 90 °C rühren:

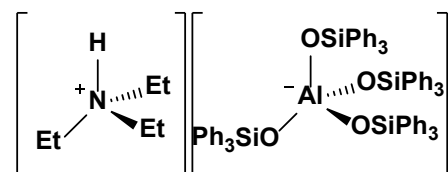
**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 8.4-7.3 (m), 7.3-6.1 (m), 4.47 (s,  $\text{H}_2$ ), 2.41 (q,  $\text{Cp}^*\text{H}$ ), 2.12 (s, Toluol), 1.91 (s,  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ), 1.81 (s,  $\text{Cp}^*\text{H}$ ), 1.75 (s,  $\text{Cp}^*\text{H}$ ), 1.00 (d,  $\text{Cp}^*\text{H}$ ) ppm.

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR** (104.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = -58 ( $\omega \approx 400$  Hz), -80 ( $\omega \approx 140$  Hz) ppm.

**$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  HMBC** (400.1/79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.50/-17.7, 7.65/-19.7, 7.50/-44.7, 7.68/-47.0 ppm.

#### b) Lagerung unter Luft

In einem Schlenkkolben werden  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) (58 mg, 0.090 mmol) und  $\text{HOSiPh}_3$  (230 mg, 0.831 mmol, 9 Äq.) vorgelegt und anschließend in 20 mL Toluol suspendiert. Die Suspension wird für 22 h gerührt, wonach alles gelöst vorliegt. Die Lösung wird, offen zur Laboratmosphäre, bei Raumtemperatur für 2 Wochen stehen gelassen. Es bilden sich farblose Kristalle von 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopent-4-en-1,3-diol (**13**).

4.5.14  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**)**14**

Zu einem Gemisch von  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  (**1**) (65 mg, 0.10 mmol) und  $\text{HOSiPh}_3$  (446 mg, 1.61 mmol, 16 Äq.) werden 8 mL Toluol und  $\text{NEt}_3$  (0.25 mL, 1.8 mmol) gegeben. Nach Aufsetzen eines Blasenzählers wird die Suspension für 10 min bei 80 °C gerührt und danach abkühlen gelassen. Nach der Filtration wird der Rückstand zwei Mal mit 2 mL Toluol gewaschen. Der Feststoff wird in rund 5 mL THF gelöst, die Lösung wird filtriert und anschließend durch die Zugabe von 7 mL Pentan ein Niederschlag ausgefällt. Die flüssige Phase wird mittels Filtration entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, wodurch  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) als farbloser Feststoff erhalten wird. Ausbeute: 354 mg, (71%)

**$^1\text{H}$  NMR** (400.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 7.57 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 8 Hz, 24H, *o*-Ar), 7.04 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 8 Hz, 12H, *p*-Ar), 6.80 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 8 Hz, 24H, *m*-Ar), 2.80 (q,  $^3J(\text{H,H})$  = 7 Hz, 6H,  $\text{NCH}_2$ ), 0.96 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7 Hz, 9H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

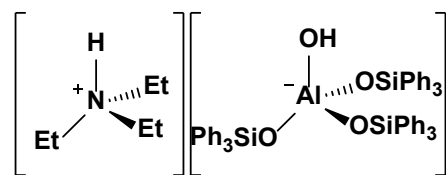
**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.6 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 142.4, 136.4, 128.0, 127.5, 47.6, 9.4 ppm.

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR** (104.3 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 54.8 ( $\omega \approx 10$  Hz) ppm.

**$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  HMBC** (400.1/79.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 7.57/-30 ppm.

**IR** (rein, ATR/Diamant):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 430 (m), 443 (m), 465 (m), 516 (s), 613 (w), 631 (w), 698 (s), 997 (w), 1024 (m), 1061 (m), 1108 (s), 1427 (w), 2996 (w), 3044 (w), 3063 (w), 3144 (w).

**MS (ESI)**:  $m/z$  (%) neg.: 1127.33 (100)  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]^-$ ; pos.: 102.13 (100)  $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ .

4.5.15  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**)**15**

a)  $\text{H}_2\text{O}$  (1.2  $\mu\text{L}$ , 0.067 mmol, 1.1 Äq.),  $\text{NEt}_3$  (0.02 mL, 0.1 mmol, 1.5 Äq.) und 2.5 mL THF werden zu  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**14**) (77 mg, 0.063 mmol) in einem Schlenkkolben gegeben. Das Gemisch wurde für 15 h bei 60 °C gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der farblose, klebrige Rückstand mit 15 mL Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird auf etwa 2 mL eingengt und mithilfe eines Eisbades auf etwa -10 °C heruntergekühlt, wodurch ein farbloser Feststoff ausfällt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert und der Rückstand zwei Mal mit kaltem Diethylether gewaschen. Der Feststoff wird anschließend in 1 mL THF gelöst und die Lösung wird 3 d bei -26 °C gelagert, wodurch  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**) als farblose Kristalle gewonnen wird. Für die Röntgenbeugung geeignete Einkristalle können durch langsames Abdampfen einer konzentrierten THF-Lösung von **15** an Luft erhalten werden. Ausbeute: 81 mg (43%)

b)  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**XVI**) (176 mg, 0.202 mmol) wird in 4 mL Diethylether gelöst und anschließend  $\text{NEt}_3$  (0.04 mL, 0.3 mmol, 1.5 Äq.) hinzugefügt. Danach wird die Lösung für 2 h gerührt, der Kolben im Eisbad auf etwa -10 °C heruntergekühlt und nach ca. 20 Minuten filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum getrocknet, wodurch  $[\text{HNEt}_3][\text{Al}(\text{OH})(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**15**) als farbloser Feststoff erhalten wird. Ausbeute: 143 mg (73%)

$^1\text{H}$  NMR (300.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 7.59 (d,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz, 18H, *o*-Ar), 7.16 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz, 9H, *p*-Ar), 7.00 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz, 18H, *m*-Ar), 2.49 (q,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz, 6 H,  $\text{NCH}_2$ ), 0.83 (t,  $^3\text{J}(\text{H},\text{H})$  = 7 Hz, 9H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.

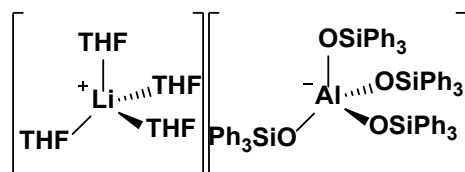
$^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 141.3, 136.2, 128.9, 127.8, 45.7, 8.9 ppm.

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR (104.3 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 59.2 ( $\omega \approx 270$  Hz) ppm.

$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  HMBC (400.1/79.5 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta$  = 7.59/-27.6 ppm.

**IR** (rein, ATR/Diamant):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 430 (m), 445 (m), 473 (m), 507 (s), 514 (s), 617 (w), 636 (w), 669 (m), 698 (s), 743 (m), 997 (w), 1023 (m), 1045 (m), 1107 (m), 1427 (m), 2000-2550 (br), 2550-2760 (br), 2997 (w), 3020 (w), 3045 (w), 3064 (w), 3140 (w), 3673 (w).

**MS (ESI):**  $m/z$  (%) neg.: 869.26 (100)  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]^-$ ; pos.: 102.13 (100)  $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$ .

4.5.16  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**)**16**

a)  $\text{AlMe}_3$  (4.0 mL, 8.0 mmol, 2 M in Toluol) wird in 100 mL Pentan gelöst und auf etwa  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Daraufhin wird unter Rühren  $\text{MeLi}$  (5.0 mL, 8.0 mmol, 1.6 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ ) langsam per Spritze zugegeben. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und insgesamt 23 h gerührt.  $\text{HOSiPh}_3$  (8.904 g, 32.21 mmol, 4 Äq.) wird in 15 mL THF gelöst und die  $\text{Li}[\text{AlMe}_4]$  Lösung wird auf etwa  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Die Silanollösung wird über eine Transferkanüle zur aluminiumhaltigen Lösung gegeben, wobei das Silanol durch die Kälte sich als weißer Niederschlag absetzt. Nach Anschließen eines Blasen Zählers wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und insgesamt für 18 h gerührt. Das gefällte Silanol löst sich mit der Zeit wieder, wodurch es dann zur Methanentwicklung kommt und sich dann ein zweiter farbloser Niederschlag bildet. Wenn die Reaktion abgeschlossen ist, wird die überstehende Lösung per Filtration entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Nachdem der Rückstand per Gefriertrocknung erneut getrocknet wird, wird  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) als farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute: 8.316 g (73 %)

Farblose Kristalle von  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2\text{THF}$  (**16**·**2THF**) werden durch Lagern einer gesättigten THF Lösung von **16** bei  $-26\text{ }^\circ\text{C}$  für 7 Tage erhalten.

b)  $\text{HOSiPh}_3$  (0.445 g, 1.61 mmol, 4 Äq.) wird in etwa 15 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und auf rund  $0\text{ }^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Dann wird unter Rühren  $\text{LiAlH}_4$  (0.39 mL, 0.39 mmol, 1 M in THF) per Spritze dazu gegeben und der Kolben mit einem Blasen Zähler verbunden. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Der sich gebildete farblose Niederschlag wird absetzen gelassen, der Kolben auf etwa  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  heruntergekühlt und die überstehende Lösung abfiltriert. Der Rückstand wird mit 3 mL kaltem Diethylether gewaschen und danach im Vakuum getrocknet, wodurch  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) als farbloser Feststoff erhalten wird.

$^1\text{H NMR}$  (400.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ): 7.56 (m, 24 H, Ar-H), 7.16 (tt, 12H, *p*-Ar-H), 7.03 (m, 24H, Ar-H) ppm.

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (100.6 MHz  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ): 137, 133, 126, 125 ppm.

**$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR** (104.3 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 54.9$  ( $\omega \approx 5$  Hz) ppm.

**$^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  HMBC** (96.2 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ): 7.56/-25 ppm.

**IR** (rein, ATR/Diamant):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3066 (w), 3048 (w), 2932 (w), 2876 (w), 1588 (w), 1426 (m), 1185 (w), 1112 (m), 1077 (m), 1042 (m), 995 (m), 938 (m), 743 (m), 699 (s), 667 (m), 654 (m), 513 (s), 465 (m).

**MS (ESI)**:  $m/z$  (%): 1127.35  $[\text{Al}(\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]^-$ .

**Elementaranalyse**: Ber. (%) für  $\text{C}_{88}\text{H}_{92}\text{AlO}_8\text{Si}_4$ : C 74.23, H 6.33; Gef.: C 74.12, H 6.33.

### 4.5.17 Hydrolyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ (**16**)

$[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**) (0.101 g, 0.0707 mmol) wird in 3 mL THF gelöst, gerührt bis sich alles auflöst und danach  $\text{H}_2\text{O}$  (1.2  $\mu\text{L}$ , 0.067 mmol, 0.95 Äq.) zugegeben. Die Lösung wird 1 d gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht.

$^1\text{H}$ -NMR Spektren zeigen Signale von  $[(\text{H}_2\text{O})\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_3]$  (**XVI**) und  $\text{HOSiPh}_3$ .<sup>[29]</sup>



### 4.5.18 Synthese von $M[Al(OSiPh_3)_4]$ ( $M = NH_4^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Ca^{2+}$ )

#### *$NH_4[Al(OSiPh_3)_4]$*

In einem Schlenkkolben werden  $[(Et_2O)Al(OSiPh_3)_3]$  (811 mg, 0.875 mmol) und  $HOSiPh_3$  (250 mg, 0.904 mmol) in 7 mL THF gelöst. Die Lösung wird eingefroren und die Atmosphäre darüber mit Ammoniak ausgetauscht. Anschließend wird etwa 1 mL  $NH_3$  in den Schlenkkolben kondensiert und der Reaktionskolben auf  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Mit einem Kältebad ( $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) wird die Suspension 1 h gerührt, woraufhin das Kältebad entfernt und die Lösung mit einem Blasenähler zum Druckausgleich auftauen gelassen wird. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Pentan gewaschen (3x15 mL).

$^1H$  NMR (400.1 MHz,  $[D_8]THF$ ): 7.56 (m, 24 H, Ar-H), 7.16 (tt, 12H, *p*-Ar-H), 7.03 (m, 24H, Ar-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (100.6 MHz  $[D_8]THF$ ): 137, 133, 126, 125 ppm.

$^{27}Al\{^1H\}$  NMR (104.3 MHz,  $[D_8]THF$ ):  $\delta = 55$  ( $\omega \approx 5$  Hz) ppm.

$^1H$ ,  $^{29}Si$  HMBC (96.2 MHz,  $[D_8]THF$ ): 7.56/-25 ppm.

#### *$Na[Al(OSiPh_3)_4]$*

In einem Schlenkkolben werden  $[(Et_2O)Al(OSiPh_3)_3]$  (758 mg, 0.817 mmol) und  $NaOSiPh_3$  (255 mg, 0.806 mmol, hergestellt aus  $NaO^tBu$  und  $HOSiPh_3$ ) in 10 mL THF gelöst. Die Suspension wird bei Raumtemperatur für 1 d gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Pentan gewaschen (3x15 mL).

$^1H$  NMR (400.1 MHz,  $[D_8]THF$ ): 7.56 (m, 24 H, Ar-H), 7.16 (tt, 12H, *p*-Ar-H), 7.03 (m, 24H, Ar-H) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$  NMR (100.6 MHz  $[D_8]THF$ ): 137, 133, 126, 125 ppm.

$^{27}Al\{^1H\}$  NMR (104.3 MHz,  $[D_8]THF$ ):  $\delta = 55$  ( $\omega \approx 5$  Hz) ppm.

$^1H$ ,  $^{29}Si$  HMBC (96.2 MHz,  $[D_8]THF$ ): 7.56/-25 ppm.

***K[Al(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]***

In einem Schlenkkolben werden [(Et<sub>2</sub>O)Al(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (752 mg, 0.811 mmol) und KOSiPh<sub>3</sub> (264 mg, 0.803 mmol, hergestellt aus KO<sup>t</sup>Bu und HOSiPh<sub>3</sub>) in 10 mL THF gelöst. Die Suspension wird bei Raumtemperatur für 1 d gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Pentan gewaschen (3x15 mL).

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): 7.56 (m, 24 H, Ar-H), 7.16 (tt, 12H, *p*-Ar-H), 7.03 (m, 24H, Ar-H) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.6 MHz [D<sub>8</sub>]THF): 137, 133, 126, 125 ppm.

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H} NMR** (104.3 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 55 (ω ≈ 5 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si HMBC** (96.2 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): 7.56/-25 ppm.

***Ca[Al(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>***

In einem Schlenkkolben werden [(Et<sub>2</sub>O)Al(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (756 mg, 0.815 mmol) und Ca(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (261 mg, 0.408 mmol) in 10 mL THF gelöst. Die anfangs klare Lösung wird bei Raumtemperatur für 1 d gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand mit Pentan gewaschen (3x15 mL).

**<sup>1</sup>H NMR** (400.1 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): 7.56 (m, 24 H, Ar-H), 7.16 (tt, 12H, *p*-Ar-H), 7.03 (m, 24H, Ar-H) ppm.

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (100.6 MHz [D<sub>8</sub>]THF): 137, 133, 126, 125 ppm.

**<sup>27</sup>Al{<sup>1</sup>H} NMR** (104.3 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): δ = 55 (ω ≈ 5 Hz) ppm.

**<sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si HMBC** (96.2 MHz, [D<sub>8</sub>]THF): 7.56/-25 ppm.

### 4.5.19 Hydrothermalsynthese

Alle hier beschriebenen Schritte erfolgen an Luft. Es werden 100 mg der Substanz ( $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  (**16**),  $\text{Na}[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ,  $\text{K}[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$ ,  $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]$  oder  $\text{Ca}[\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4]_2$ ) in einem Teflonautoklaven (Volumen  $\approx 2 \text{ cm}^3$ ) gegeben. Dieser wird mit 1 mL Wasser gefüllt und verschlossen. Die Probe wird 4 d lang bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Nach dem Abkühlen wird die überstehende Lösung abfiltriert.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] a) A. Corma, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298-312; b) B. Yilmaz, U. Müller, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 888-895.
- [2] M. E. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 1675-1683.
- [3] a) L.-H. Chen, X.-Y. Li, J. C. Rooke, Y.-H. Zhang, X.-Y. Yang, Y. Tang, F.-S. Xiao, B.-L. Su, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17381-17403; b) E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. León-Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Science* **2017**, *355*, 1051-1054; c) E. M. Gallego, C. Paris, Á. Cantín, M. Moliner, A. Corma, *Chem. Sci.* **2019**.
- [4] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188.
- [5] D. Barthomeuf, *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *17*, 49-71.
- [6] L. Pine, *J. Catal.* **1984**, *85*, 466-476.
- [7] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- [8] E. Pavón, F. J. Osuna, M. D. Alba, L. Delevoye, *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 6984-6986.
- [9] S. Gonzalez-Gallardo, V. Jancik, A. A. Delgado-Robles, M. Moya-Cabrera, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4226-4228.
- [10] J. Klinowski, S. W. Carr, S. E. Tarling, P. Barnes, *Nature* **1987**, *330*, 56-58.
- [11] M. C. Gordillo, C. P. Herrero, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *200*, 424-428.
- [12] a) L. Peters, K. Knorr, M. Fechtelkord, P. Appel, W. Depmeier, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2006**, *221*, 643-648; b) L. Peters, K. Knorr, H. Katzke, M. Knapp, W. Depmeier, *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **2006**, *221*, 198-205.
- [13] J. Sauer, G. Engelhardt, *Z. Naturforsch., A: Phys. Sci.* **1982**, *37a*, 277-279.
- [14] R. E. Fletcher, S. Ling, B. Slater, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7483-7491.
- [15] C. J. Heard, L. Grajciar, P. Nachtigall, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5705-5711.
- [16] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1-78.
- [17] M. Castro, M. Haouas, I. Lim, H. J. Bongard, F. Schuth, F. Taulelle, G. Karlsson, V. Alfredsson, E. Breyneart, C. E. A. Kirschhock, W. Schmidt, *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 15307-15319.
- [18] K. Iyoki, K. Itabashi, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *189*, 22-30.
- [19] R. Murugavel, M. G. Walawalkar, M. Dan, Herbert W. Roesky, C. N. Rao, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763-774.
- [20] a) M. L. Montero, A. Voigt, M. Teichert, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2504-2506; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761-2763; b) M. L. Montero, I. Usón, H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2103-2104; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2198-2200.
- [21] J. V. Smith, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1988**, *88*, 149-182.

- [22] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1996**, 96, 2205-2236.
- [23] a) C. C. Landry, L. K. Cheatham, A. N. Macinnes, A. R. Barron, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1992**, 1, 3-15; b) K. W. Terry, P. K. Ganzel, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1290-1295; c) C. G. Lugmair, K. L. Fajdala, T. D. Tilley, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 888-898; d) V. I. Shcherbakov, G. V. Basova, S. Y. Khorshev, I. P. Malysheva, G. A. Domrachev, *Russ. J. Gen. Chem.* **2002**, 72, 394-397.
- [24] A. W. Apblett, A. C. Warren, A. R. Barron, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 167-182.
- [25] a) M. Veith, *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, 54, 49-72; b) M. Veith, F. Şahin, A. Rammo, V. Huch, *C. R. Chim.* **2009**, 12, 1181-1188; c) M. Veith, D. Kolano, T. Kirs, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 1074-1079; d) M. Veith, H. Hreleva-Caparrotti, F. Şahin, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 863-867; e) M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 117-119; *Angew. Chem.* **1997**, 109, 140-142.
- [26] H. R. Karlsson, *Rev. Mineral. Geochem.* **2001**, 45, 163-205.
- [27] K. S. Lokare, N. Frank, B. Braun-Cula, I. Goikoetxea, J. Sauer, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 12325-12329; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12513-12517.
- [28] K. S. Lokare, B. Braun-Cula, C. Limberg, M. Jorewitz, J. T. Kelly, K. R. Asmis, S. Leach, C. Baldauf, I. Goikoetxea, J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 902-906; *Angew. Chem.* **2019**, 131, 912-917.
- [29] A. W. Apblett, A. C. Warren, A. R. Barron, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 771-778.
- [30] W. Klemm, E. Voss, K. Geiersberger, *Z. Anorg. Chem.* **1948**, 256, 15-24.
- [31] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 564-565; *Angew. Chem.* **1991**, 103, 594-595.
- [32] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1729-1731; *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1828-1830.
- [33] M. Schormann, K. S. Klimek, H. Hatop, S. P. Varkey, H. W. Roesky, C. Lehmann, C. Röpken, R. Herbst-Irmer, M. Noltemeyer, *J. Solid State Chem.* **2001**, 162, 225-236.
- [34] C. Ganesamoorthy, S. Loerke, C. Gemel, P. Jerabek, M. Winter, G. Frenking, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2858-2860.
- [35] H. Sitzmann, M. F. Lappert, C. Dohmeier, C. Üffing, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 561, 203-208.
- [36] a) M. Tacke, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2895-2896; b) M. Mocker, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1754-1755; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1860-1861; c) A. Ecker, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 149-152.
- [37] a) R. A. Fischer, J. Weiß, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2830-2850; *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3002-3022; b) C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 4161-4176.
- [38] J. D. Gorden, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *Chem. Comm.* **2001**, 75-76.

- [39] C. Dohmeier, H. Schnöckel, C. Robl, U. Schneider, R. Ahlrichs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 199-200; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 225-227.
- [40] S. Schulz, T. Schoop, H. W. Roesky, L. Häming, A. Steiner, R. Herbst-Irmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 919-920; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1015-1016.
- [41] A. C. Stelzer, P. Hrobarik, T. Braun, M. Kaupp, B. Braun-Cula, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4915-4923.
- [42] A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics* **1998**, *17*, 1894-1896.
- [43] E. P. Schram, N. Sudha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 213-216.
- [44] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 341-350.
- [45] a) M. Huber, H. Schnöckel, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 457-461; b) W. W. Tomlinson, D. H. Mayo, R. M. Wilson, J. P. Hooper, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4678-4687; c) C. Dohmeier, E. Baum, A. Ecker, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1996**, *15*, 4702-4706.
- [46] A. Hofmann, T. Tröster, T. Kupfer, H. Braunschweig, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 3421-3428.
- [47] A. Hofmann, M.-A. Legare, L. Wust, H. Braunschweig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**.
- [48] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274-4276; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444-4446.
- [49] a) H. W. Roesky, S. S. Kumar, *Chem. Commun.* **2005**, 4027-4038; b) S. Nagendran, H. W. Roesky, *Organometallics* **2008**, *27*, 457-492.
- [50] T. Chu, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9195-9202.
- [51] A. Kempter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 2990-3000.
- [52] a) T. Chu, Y. Boyko, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *Organometallics* **2015**, *34*, 5363-5365; b) M. R. Crimmin, M. J. Butler, A. J. P. White, *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 15994-15996; c) C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6638-6642; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 6748-6752.
- [53] C. Bakewell, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 2452-2458.
- [54] B. Buchin, T. Steinke, C. Gemel, T. Cadenbach, R. A. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2756-2762.
- [55] H. Zhu, J. Chai, V. Jancik, H. W. Roesky, W. A. Merrill, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10170-10171.
- [56] G. Bai, H. W. Roesky, J. Li, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5502-5506; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5660-5664.
- [57] a) A. Ecker, E. Baum, M. A. Friesen, M. A. Junker, C. Üffing, R. Köppe, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 513-516; b) S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 865-869; c) A. Hofmann, A. Lamprecht, J. O. C. Jimenez-Halla, T. Troster, R. D. Dewhurst, C. Lenczyk, H. Braunschweig, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 11795-11802; d) M. Mockler, C. Robl, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*,

- 862-863; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 946-948; e) Y. Zhao, Y. Liu, L. Yang, J.-G. Yu, S. Li, B. Wu, X.-J. Yang, *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 6022-6030.
- [58] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402-2408.
- [59] P. Jutzi, J. Dahlhaus, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 747-752.
- [60] a) J. W. Akitt, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1989**, *21*, 1-149; b) J. Lewinski, in *Encyclopedia of spectroscopy & spectrometry* (Ed.: J. C. Lindon), Academic Press, Cambridge, UK, **1999**, pp. 691-703; c) M. Haouas, F. Taulelle, C. Martineau, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2016**, *94-95*, 11-36.
- [61] C. T. Burns, P. J. Shapiro, P. H. M. Budzelaar, R. Willett, A. Vij, *Organometallics* **2000**, *19*, 3361-3367.
- [62] R. W. Schurko, I. Hung, C. L. B. Macdonald, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13204-13214.
- [63] P. Jutzi, N. Burford, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1999**, *99*, 969-990.
- [64] J. D. Gorden, A. Voigt, C. L. B. Macdonald, J. S. Silverman, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 950-951.
- [65] a) N. Millot, Catherine C. Santini, B. Fenet, Jean M. Basset, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 3328-3335; b) P.-J. Sinnema, P. J. Shapiro, D. M. J. Foo, B. Twamley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10996-10997; c) T. Voss, T. Mahdi, E. Otten, R. Fröhlich, G. Kehr, D. W. Stephan, G. Erker, *Organometallics* **2012**, *31*, 2367-2378; d) M. Alcarazo, C. Gomez, S. Holle, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5788-5791; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5924-5927; e) M. Tamizmani, C. Sivasankar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4239-4245; f) V. Morozova, P. Mayer, G. Berionni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14508-14512; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14716-14720; g) J. S. McGough, S. M. Butler, I. A. Cade, M. J. Ingleson, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3384-3389.
- [66] a) T. Wiegand, M. Siedow, H. Eckert, G. Kehr, G. Erker, *Isr. J. Chem.* **2015**, *55*, 150-178; b) M. Niehues, G. Erker, G. Kehr, P. Schwab, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *Organometallics* **2002**, *21*, 2905-2911; c) T. L. Tremblay, S. W. Ewart, M. J. Sarsfield, M. C. Baird, *Chem. Comm.* **1997**, *0*, 831-832; d) J. Klosin, G. R. Roof, E. Y. X. Chen, K. A. Abboud, *Organometallics* **2000**, *19*, 4684-4686; e) S. Hino, M. Brynda, A. D. Phillips, P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2655-2658; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2709-2712; f) V. V. Burlakov, S. I. Troyanov, A. V. Letov, L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, G. G. Furin, U. Rosenthal, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 243-247; g) P. J. Sinnema, J. Nairn, R. Zehnder, P. J. Shapiro, B. Twamley, A. Blumenfeld, *Chem. Comm.* **2004**, 110-111; h) L. I. Strunkina, M. K. Minacheva, K. A. Lyssenko, V. V. Burlakov, W. Baumann, P. Arndt, B. N. Strunin, V. B. Shur, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 557-565.
- [67] M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594-6607.
- [68] Y. Soltani, S. J. Adams, J. Borger, L. C. Wilkins, P. D. Newman, S. J. A. Pope, R. L. Melen, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12656-12660.
- [69] a) A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, J. Fernández-Baeza, S. García-Yuste, A. Otero, J. Sánchez-Prada, E. Villaseñor, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 123-

- 129; b) S. Courtenay, D. W. Stephan, *Organometallics* **2001**, *20*, 1442-1450; c) C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, C. Vallée, H. Olivier-Bourbigou, *Dalton Trans.* **2008**, 2866-2870; d) R. C. Neu, E. Y. Ouyang, S. J. Geier, X. Zhao, A. Ramos, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4285-4294; e) R. S. Ghadwal, R. Azhakar, H. W. Roesky, K. Propper, B. Dittrich, C. Goedecke, G. Frenking, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 8186-8188; f) C. L. Lund, M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 580-587; g) E. J. Lawrence, V. S. Oganessian, G. G. Wildgoose, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 782-789.
- [70] A. K. Swarnakar, C. Hering-Junghans, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. Rivard, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 8628-8631.
- [71] a) D. Naumann, W. Tyrre, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 47-50; b) M.-C. Chen, J. A. S. Roberts, T. J. Marks, *Organometallics* **2004**, *23*, 932-935; c) C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *31*, 27-30; d) L. J. Hounjet, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2629-2635; e) C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12256-12264; f) C.-H. Chen, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1799-1804; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 1825-1830.
- [72] R. J. Kwaan, C. J. Harlan, J. R. Norton, *Organometallics* **2001**, *20*, 3818-3820.
- [73] a) P. Roesch, Doktorarbeit, Humboldt Universität zu Berlin (Berlin), **2018**; b) P. Roesch, R. Müller, A. Dallmann, G. Scholz, M. Kaupp, T. Braun, B. Braun-Cula, P. Wittwer, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 4678-4682.
- [74] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker, *Polyhedron* **2015**, *90*, 47-57.
- [75] a) P. Henke, M. Huber, J. Steiner, K. Bowen, B. Eichhorn, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5698-5704; b) C. Klemp, M. Bruns, J. Gauss, U. Häussermann, G. Stösser, L. van Wüllen, M. Jansen, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9099-9106; c) J. Vollet, R. Burgert, H. Schnöckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6956-6960; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7117-7121.
- [76] a) R. J. Wehmschulte, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5611-5612; b) F. Heshmatpour, D. Nußhär, R. Garbe, S. Wocadlo, W. Massa, K. Dehnicke, H. Goesmann, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 443-450.
- [77] a) T. Probst, O. Steigelmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1397-1398; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1471-1473; b) R. Bashforth, A. J. Boyall, P. K. Coffey, K. B. Dillon, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, A. M. Kenwright, M. R. Probert, H. J. Shepherd, A. L. Thompson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1165-1172.
- [78] a) S. Heřmánek, O. Kříž, J. Fusek, Z. Černý, B. Čásenský, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 987-992; b) W. Uhl, M. Claesener, A. Hepp, B. Jasper, A. Vinogradov, L. van Wullen, T. K.-J. Koster, *Dalton Trans.* **2009**, 10550-10562; c) H. Nöth, A. Schlegel, M. Suter, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 231-241; d) H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, I. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem. - Eur. J.* **1998**, *4*, 2191-2203; e) R. J. Less, H. R. Simmonds, D. S. Wright, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5785-5792.
- [79] A. Stelzer, Doktorarbeit, Humboldt Universität zu Berlin (Berlin), **2016**.



- [80] M. Valla, D. Stadler, V. Mougel, C. Coperet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1124-1127; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1136-1139.
- [81] M. A. Paz-Sandoval, C. Fernandez-Vincent, G. Uribe, R. Contreras, A. Kláčebé, *Polyhedron* **1988**, *7*, 679-684.
- [82] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *Colloids Surf., A* **2001**, *190*, 261-274.
- [83] a) M. L. Cole, P. C. Junk, *Dalton Trans.* **2003**, 2109-2111; b) J. Lewiński, I. Justyniak, J. Zachara, E. Tratkiewicz, *Organometallics* **2003**, *22*, 4151-4157; c) W. A. Chomitz, S. G. Minasian, A. D. Sutton, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7199-7209; d) I. Aiello, D. Aiello, M. Ghedini, *J. Coord. Chem.* **2009**, *62*, 3351-3365; e) W. Bury, E. Chwojnowska, I. Justyniak, J. Lewinski, A. Affek, E. Zygadlo-Monikowska, J. Bak, Z. Florjanczyk, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 737-745.
- [84] P. A. Wood, P. T. A. Galek, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2485-2491.
- [85] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, USA, **2011**.
- [86] W. H. Casey, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *106*, 1-16.
- [87] a) W. H. Casey, B. L. Phillips, M. Karlsson, S. Nordin, J. P. Nordin, D. J. Sullivan, S. Neugebauer-Crawford, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 2951-2964; b) L. Helm, A. E. Merbach, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2005**, *105*, 1923-1959.
- [88] K. S. Lokare, C. Limberg, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- [89] N. Mizuno, H. Mori, K. Mineo, M. Iwamoto, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10393-10399.
- [90] J. R. Rustad, J. S. Loring, W. H. Casey, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, *68*, 3011-3017.
- [91] M. Veith, J. Frères, V. Huch, M. Zimmer, *Organometallics* **2006**, *25*, 1875-1880.
- [92] H. Zhao, H. Liu, J. Qu, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330*, 105-112.
- [93] F. Uhlig, H. C. Marsmann, 29Si NMR Some Practical Aspects, **2008**; Gelest Inc.; <https://nmr.chem.ucsb.edu/docs/29Si.pdf>
- [94] W.-T. Gong, G.-L. Ning, X.-C. Li, L. Wang, Y. Lin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5768-5770.
- [95] Y. I. Smolin, Y. F. Shepelev, A. S. Ershov, D. Hoebbel, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1987**, *297*, 1377-1380.
- [96] a) P. J. Byrne, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *Dalton Trans.* **2009**, *0*, 795-799; b) A. Kraft, J. Possart, H. Scherer, J. Beck, D. Himmel, I. Krossing, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3054-3062.
- [97] G. Davidson, *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.* **2006**, *38*, 189-240.
- [98] A. Spek, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 9-18.
- [99] K. S. Lokare, P. Wittwer, B. Braun-Cula, N. Frank, S. Hoof, T. Braun, C. Limberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 1581-1588.
- [100] I. S. Kerr, *Z. Kristallogr.* **1974**, *139*, 186-195.

- [101] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergman, D. E. Hill, J. D. White, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 42.
- [102] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Synthesis* **1993**, *1993*, 684-686.
- [103] J. A. Darr, S. R. Drake, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5704-5708.
- [104] J. Hicks, M. Juckel, A. Paparo, D. Dange, C. Jones, *Organometallics* **2018**, *37*, 4810-4813.
- [105] N. T. Tran, T. Min, A. K. Franz, *Chemistry* **2011**, *17*, 9897-9900.
- [106] M. A. M. Boersma, *Catal. Rev.* **2006**, *10*, 243-280.
- [107] C. G. Screttas, M. Micha-Screttas, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 263-265.
- [108] A. G. Massey, A. J. Park, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 245-250.
- [109] G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, Göttingen, Germany, **2001**.
- [110] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [111] A. Spek, *Acta Crystallogr. D* **2009**, *65*, 148-155.
- [112] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281-1284.
- [113] M. Strohalm, D. Kavan, P. Novak, M. Volny, V. Havlicek, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 4648-4651.

## 6 Anhang

### 6.1 Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl	ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl		
Cp <sup>N</sup>	1-[2-(Dimethylamino)ethyl]- 2,3,4,5- Tetramethylcyclopentadienyl	DFT	Dichtefunktionaltheorie
		ESI	Elektronensprayionisation
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	HMBC	Heteronuclear multiple-bond correlation
<sup>i</sup> Bu	<i>iso</i> -Butyl	IR	Infrarot
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -Butyl	LM	Lösemittel
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl	MAS	Magic Angle Spinning
Et	Ethyl	MS	Massenspektrometrie
Me	Methyl	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl	ToF	Time of Flight
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl		
<sup>n</sup> Pr	<i>n</i> -Propyl		
THF	Tetrahydrofuran		

## 6.2 Datentabellen der Röntgenkristallstrukturanalysen

### Daten von Cp\*<sub>2</sub>AlH

Dies ist ein bisher unbekanntes Polymorph dieser Verbindung. FISCHER *et al.* publizierten die Verbindung erstmalig.<sup>[34]</sup> Die Lage und ADP der Wasserstoffatome H1 und H2 wurden komplett frei verfeinert.

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> Al
Molare Masse	298.43 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Elementarzelle	a = 10.4317(5) Å b = 14.8176(8) Å      β = 90.333(2)° c = 24.2172(11) Å
Volumen	3743.3(3) Å <sup>3</sup>
Z	8
Dichte (berechnet)	1.059 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.102 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1312
Kristallgröße	0.327 x 0.322 x 0.261 mm <sup>3</sup>
Bereich der Datenakkumulation	2.388 - 26.513°
Bereich der hkl-Indizes	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -30 ≤ l ≤ 30
Gesammelte Reflexe	79888
Unabhängige Reflexe	7713 [R(int) = 0.0729]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.7195
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	7713 / 0 / 407
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.022
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0458, wR <sub>2</sub> = 0.1095
R Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0613, wR <sub>2</sub> = 0.1169
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.276 and -0.264 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von Ph<sub>3</sub>SiOSiPh<sub>3</sub>

Dies ist ein bisher unbekanntes Polymorph von Ph<sub>3</sub>SiOSiPh<sub>3</sub>. Die Bindungslängen und –winkel sind jedoch wie im bekannten Polymorph (CCDC-ID: OXTPSI), mit der Ausnahme des Winkels Si–O–Si, welcher hier vom idealen Winkel von 180° abweicht.

Summenformel	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> O Si <sub>2</sub>
Molare Masse	534.78 g/mol
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Elementarzelle	a = 9.6535(5) Å b = 15.7056(8) Å c = 39.2543(19) Å
Volumen	5951.5(5) Å <sup>3</sup>
Z	8
Dichte (berechnet)	1.194 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.146 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2256
Kristallgröße	0.34 x 0.22 x 0.18 mm <sup>3</sup>
Bereich der Datenakkumulation	2.173 - 28.481°.
Bereich der hkl-Indizes	-12 ≤ h ≤ 12, -21 ≤ k ≤ 21, -48 ≤ l ≤ 52
Gesammelte Reflexe	64024
Unabhängige Reflexe	14942 [R(int) = 0.0621]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.2723 and 0.2256
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	14942 / 0 / 704
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.145
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1408
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1465
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.690 and -0.444 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von Cp\*<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (3)

Die Lage und ADP der Wasserstoffatome H1, H2 und H3 wurden komplett frei verfeinert.

Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> Al <sub>4</sub>
Molare Masse	654.84 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	I-42d
Elementarzelle	a = b = 15.3731(6) Å c = 33.4072(11) Å
Volumen	7895.2(7) Å <sup>3</sup>
Z	8
Dichte (berechnet)	1.102 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.144 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2864
Kristallgröße	0.311 x 0.290 x 0.150 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.235 - 26.392°.
Bereich der hkl-Indizes	-18 ≤ h ≤ 19, -18 ≤ k ≤ 19, -41 ≤ l ≤ 41
Gesammelte Reflexe	27926
Unabhängige Reflexe	4040 [R(int) = 0.0662]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.6975
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4040 / 0 / 221
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.063
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0795
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0472, wR2 = 0.0834
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.223 and -0.216 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von  $\text{Cp}^{\text{N}}\text{AlH}_2$  (4)

Die Position der Wasserstoffatome H1 und H2 wurde frei verfeinert, ihre ADP jedoch an die des Aluminiumatoms gekoppelt.

Summenformel	C13 H24 Al N
Molare Masse	221.31 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Elementarzelle	a = 8.5316(7) Å b = 18.0048(12) Å      β = 107.893(2)° c = 9.3270(7) Å
Volumen	1363.42(18) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.078 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.121 mm <sup>-1</sup>
F(000)	488
Kristallgröße	0.32 x 0.15 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.262 - 26.408°.
Bereich der hkl-Indizes	-10 ≤ h ≤ 10, -22 ≤ k ≤ 22, -11 ≤ l ≤ 11
Gesammelte Reflexe	25908
Unabhängige Reflexe	2801 [R(int) = 0.1923]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.5637
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2801 / 0 / 149
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.125
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1615
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1035, wR2 = 0.1785
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.513 and -0.497 e.Å <sup>-3</sup>

Daten der S-Form von Cp\*AlHCl·THF (5)

Die ADP des Wasserstoffatoms H1A wurden frei verfeinert, sein Abstand zum Aluminiumatom und der Al1–Cl1 Abstand wurde jeweils durch einen DFIX Befehl fixiert.

Summenformel	C14 H24 Al Cl O
Molare Masse	270.76 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Elementarzelle	a = 9.8950(5) Å b = 11.6117(6) Å c = 13.1999(9) Å
Volumen	1516.64(15) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.186 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.294 mm <sup>-1</sup>
F(000)	584
Kristallgröße	0.440 x 0.300 x 0.150 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	3.509 - 29.202°.
Bereich der hkl-Indizes	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	28709
Unabhängige Reflexe	4069 [R(int) = 0.0804]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.7 %
Absorptionskorrektur	None
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4069 / 1 / 172
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	0.911
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0646
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0672
Flackparameter	0.04(3)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.330 and -0.227 e.Å <sup>-3</sup>



Daten der R-Form von Cp\*AlHCl·THF (5)

Die ADP des Wasserstoffatoms H1A wurden frei verfeinert, sein Abstand zum Aluminiumatom und der Al1–Cl1 Abstand wurde jeweils durch einen DFIX Befehl fixiert.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> Al Cl O
Molare Masse	270.76 g/mol
Temperatur	100.0(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Elementarzelle	a = 9.8921(6) Å b = 11.6067(8) Å c = 13.1926(11) Å
Volumen	1514.70(19) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.187 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.295 mm <sup>-1</sup>
F(000)	584
Kristallgröße	0.500 x 0.490 x 0.280 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	3.511 - 30.532°
Bereich der hkl-Indizes	-14 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -18 ≤ l ≤ 18
Gesammelte Reflexe	63726
Unabhängige Reflexe	4585 [R(int) = 0.0554]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.7 %
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.9432 and 0.8549
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	4585 / 0 / 168
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.126
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0265, wR <sub>2</sub> = 0.0679
R Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0281, wR <sub>2</sub> = 0.0685
Flackparameter	0.004(10)
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.314 and -0.173 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von Cp<sup>N</sup>Na (7)

Summenformel	C13 H22 N Na
Molare Masse	215.30 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pnma
Elementarzelle	a = 9.4491(4) Å b = 13.2709(6) Å c = 10.1901(4) Å
Volumen	1277.82(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.119 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.094 mm <sup>-1</sup>
F(000)	472
Kristallgröße	0.146 x 0.063 x 0.040 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.520 - 28.308°.
Bereich der hkl-Indizes	-12<=h<=12, -17<=k<=17, -13<=l<=12
Gesammelte Reflexe	13460
Unabhängige Reflexe	1665 [R(int) = 0.0555]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7457 and 0.6411
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	1665 / 0 / 93
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.103
Finale R Indizes [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0994
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0468, wR2 = 0.1043
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.242 and -0.332 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von  $[\text{Cp}^*\text{Al}(\text{Cl})(\mu\text{-H})_2(\text{Cp}^*\text{Al})_2(\mu\text{-H})(\mu^3\text{-O})\text{AlCl}_3]$  (9)

Die Position der Wasserstoffatome H1, H2 und H3 wurde frei verfeinert, ihre ADP jedoch an die der Aluminiumatome gekoppelt.

Summenformel	C30 H48 Al4 Cl4 O
Molare Masse	674.40 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Elementarzelle	a = 9.7421(6) Å b = 19.6367(11) Å      β = 90.690(2)° c = 18.3942(11) Å
Volumen	3518.6(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.273 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.459 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1424
Kristallgröße	0.5 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.215 - 28.464°
Bereich der hkl-Indizes	-12 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	112618
Unabhängige Reflexe	8821 [R(int) = 0.1774]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7457 and 0.6618
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	8821 / 0 / 376
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.057
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1223
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.1158, wR2 = 0.1392
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.533 and -1.114 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9((\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O})_6]\cdot\text{Toluol}$  (**11**·Toluol)

Die ADP der Wasserstoffatome H1 - H9 wurden frei verfeinert, ihr Abstand zum Sauerstoffatom wurde durch einen DFIX Befehl fixiert. Die fehlgeordneten *iso*-Propylgruppen wurden mittels DFIX, SADI und DELU Befehlen behandelt.

Summenformel	C75.50 H181 Al7 O27 Si12	
Molare Masse	2047.13 g/mol	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Elementarzelle	a = 15.1174(16) Å	$\alpha = 98.276(3)^\circ$
	b = 15.4361(15) Å	$\beta = 91.222(4)^\circ$
	c = 28.276(3) Å	$\gamma = 119.072(3)^\circ$
Volumen	5675.1(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.198 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.253 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2218	
Kristallgröße	0.170 x 0.100 x 0.060 mm <sup>3</sup>	
Thetawinkel	2.205 - 26.400°.	
Bereich der hkl-Indizes	-18<=h<=18, -19<=k<=19, -34<=l<=35	
Gesammelte Reflexe	97893	
Unabhängige Reflexe	22835 [R(int) = 0.0521]	
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.7006	
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>	
Daten / Restraints / Parameter	22835 / 34 / 1297	
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.037	
Finale R Indizes [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0481, wR2 = 0.1074	
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0671, wR2 = 0.1160	
Extinktionskoeffizient	n/a	
Max. und min. Restelektronendichte	1.205 and -0.585 e.Å <sup>-3</sup>	

Daten von  $[\text{Al}_7(\text{OH})_9(\text{OSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_6 \cdot (3\text{THF} \cdot \text{H}_2\text{O})_{1.5}$  (**11** · (3THF · H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>)

Die ADP der Wasserstoffatome H1 & H2 wurden frei verfeinert, ihr Abstand zum Sauerstoffatom wurde durch einen DFIX Befehl fixiert. Die ADP des Wasserstoffatoms H6 wurde an die des Sauerstoffatoms O6 gekoppelt und der Abstand zwischen O6 & O7 mittels DFIX-Befehl fixiert. Die fehlgeordneten *iso*-Propylgruppen wurden mittels DFIX und DELU Befehlen behandelt.

Summenformel	C <sub>89.50</sub> H <sub>214.67</sub> Al <sub>7</sub> O <sub>32.67</sub> Si <sub>12</sub>
Molare Masse	2339.87 g/mol
Temperatur	101(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Trigonal
Raumgruppe	R-3c
Elementarzelle	a = b = 27.976(6) Å c = 28.864(6) Å
Volumen	19565(9) Å <sup>3</sup>
Z	6
Dichte (berechnet)	1.192 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.231 mm <sup>-1</sup>
F(000)	7632
Kristallgröße	0.401 x 0.278 x 0.208 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.195 - 25.097°.
Bereich der hkl-Indizes	-33 ≤ h ≤ 33, -33 ≤ k ≤ 33, -34 ≤ l ≤ 34
Gesammelte Reflexe	214404
Unabhängige Reflexe	3876 [R(int) = 0.0523]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7452 and 0.7033
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	3876 / 29 / 302
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.026
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0740, wR <sub>2</sub> = 0.1991
R Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0872, wR <sub>2</sub> = 0.2137
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	1.051 and -0.392 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von  $[\text{C}_5\text{O}(\text{CH}_3)_5][\text{Al}(\text{OSiPh}_3)_4] \cdot 2 \text{ Toluol}$  (**12·2Toluol**)

Die Struktur wurde als Inversionszwilling behandelt und eines der Toluolmoleküle ist über ein Inversionszentrum fehlgeordnet.

Summenformel	C <sub>96</sub> H <sub>91</sub> Al O <sub>5</sub> Si <sub>4</sub>
Molare Masse	1464.02 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	Cc
Elementarzelle	a = 20.7749(14) Å b = 17.5241(12) Å      β = 99.295(2)° c = 22.4150(15) Å
Volumen	8053.3(9) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.207 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.139 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3104
Kristallgröße	0.412 x 0.217 x 0.185 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.267 - 26.450°.
Bereich der hkl-Indizes	-25 ≤ h ≤ 25, -21 ≤ k ≤ 21, -28 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	91341
Unabhängige Reflexe	16165 [R(int) = 0.0345]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.7188
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	16165 / 425 / 1028
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.028
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0354, wR <sub>2</sub> = 0.0799
R Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0455, wR <sub>2</sub> = 0.0841
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.298 and -0.258 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>H (13)

Die ADP der Wasserstoffatome H1, H2, H1B, & H2B wurden an die der jeweiligen Sauerstoffatome gekoppelt, zusätzlich wurde ihr Abstand zu diesen mittels DFIX-Befehls fixiert.

Summenformel	C10 H18 O2
Molare Masse	170.24 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c
Elementarzelle	a = 15.1211(7) Å b = 10.6782(5) Å      β = 114.776(2)° c = 13.8290(6) Å
Volumen	2027.38(16) Å <sup>3</sup>
Z	8
Dichte (berechnet)	1.116 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.075 mm <sup>-1</sup>
F(000)	752
Kristallgröße	0.359 x 0.067 x 0.025 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.416 - 26.475°.
Bereich der hkl-Indizes	-18<=h<=18, -13<=k<=13, -17<=l<=17
Gesammelte Reflexe	15393
Unabhängige Reflexe	2090 [R(int) = 0.0549]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	100.0 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.6780
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	2090 / 4 / 120
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.083
Finale R Indizes [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1095
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0555, wR2 = 0.1149
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.290 and -0.235 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von [HNEt<sub>3</sub>][Al(OH)(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (15)

Die Lage und ADP der Wasserstoffatome H4O und H1N wurden komplett frei verfeinert.

Summenformel	C60 H62 Al N O4 Si3
Molare Masse	972.35 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1
Elementarzelle	a = 11.4742(7) Å      α = 86.044(3)° b = 11.7361(8) Å      β = 86.226(3)° c = 19.9785(14) Å      γ = 78.587(2)°
Volumen	2627.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Dichte (berechnet)	1.229 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.155 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1032
Kristallgröße	0.231 x 0.140 x 0.014 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.277 - 28.352°.
Bereich der hkl-Indizes	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 26
Gesammelte Reflexe	79293
Unabhängige Reflexe	13127 [R(int) = 0.0518]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7457 and 0.7243
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	13127 / 0 / 633
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.015
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0835
R Indizes (alle Daten)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0897
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.350 and -0.306 e.Å <sup>-3</sup>



Daten von [Li(THF)<sub>4</sub>][Al(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2 THF (16·2 THF)

Eines der nicht-koordinierten THF-Moleküle war so stark fehlgeordnet, dass es nicht modelliert werden konnte und wurde daher mittels einer SQUEEZE-Behandlung entfernt.

Summenformel	C <sub>96</sub> H <sub>108</sub> Al Li O <sub>10</sub> Si <sub>4</sub>
Molare Masse	1568.10 g/mol
Temperatur	100.00(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c
Elementarzelle	a = 19.512(3) Å b = 14.8602(19) Å      β = 98.391(4)° c = 29.827(4) Å
Volumen	8555.9(19) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.217 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.139 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3344
Kristallgröße	0.183 x 0.167 x 0.140 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.307 - 26.607°.
Bereich der hkl-Indizes	-24 ≤ h ≤ 24, -18 ≤ k ≤ 18, -37 ≤ l ≤ 33
Gesammelte Reflexe	122793
Unabhängige Reflexe	17802 [R(int) = 0.0723]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.7454 and 0.6727
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	17802 / 19 / 970
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.034
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0604, wR <sub>2</sub> = 0.1289
R Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.0985, wR <sub>2</sub> = 0.1425
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.686 and -0.420 e.Å <sup>-3</sup>

Daten von [Li(OH<sub>2</sub>)(THF)][Al(OSiPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (**17·2 C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>**)

Die ADP der Wasserstoffatome H101 & H102 wurden an die des Sauerstoffatoms gekoppelt, zusätzlich wurde ihr Abstand zu diesen mittels DFIX-Befehls und ihr Abstand untereinander mittels DANG-Befehl fixiert.

Summenformel	C <sub>88</sub> H <sub>70</sub> Al D <sub>12</sub> Li O <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>
Molare Masse	1393.88 g/mol
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n
Elementarzelle	a = 13.8904(15) Å b = 23.993(2) Å                      β = 94.974(4)° c = 22.625(3) Å
Volumen	7511.9(14) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.232 g/cm <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	0.145 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2920
Kristallgröße	0.230 x 0.122 x 0.086 mm <sup>3</sup>
Thetawinkel	2.247 - 26.437°.
Bereich der hkl-Indizes	-17 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 29, 0 ≤ l ≤ 28
Gesammelte Reflexe	15399
Unabhängige Reflexe	15399 [R(int) = ?]
Vollständigkeit bis Theta = 25.242°	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch von Äquivalenten
Max. und min. Transmission	0.741505 and 0.698557
Verfeinerungsmethode	Volle-Matrix Kleinste-Quadrate von F <sup>2</sup>
Daten / Restraints / Parameter	15399 / 3 / 909
Goodness-of-fit für F <sup>2</sup>	1.103
Finale R Indizes [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0703, wR <sub>2</sub> = 0.1090
R Indizes (alle Daten)	R <sub>1</sub> = 0.1053, wR <sub>2</sub> = 0.1193
Extinktionskoeffizient	n/a
Max. und min. Restelektronendichte	0.740 and -0.408 e.Å <sup>-3</sup>

## 6.3 Lebenslauf

Name

Adresse

Geburtsdatum

Geburtsort

Staatsangehörigkeit

Familienstand

**Hochschulstudium**

**Schul Ausbildung**

## 6.4 Wissenschaftliche Beiträge

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder sind in Form von Posterbeiträgen bei Tagungen vorgestellt worden.

### Publikationen

R. Herrmann, P. Wittwer, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 4898-4905.

K. S. Lokare, P. Wittwer, B. Braun-Cula, N. Frank, S. Hoof, T. Braun, C. Limberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 1581-1588.

P. Wittwer, A. Stelzer, T. Braun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 3187-3194.

### Posterbeiträge

- |         |  |
|---------|--|
| 08/2016 | SFB 1109 Summer School (Berlin, Deutschland)<br>„Al-Oxido-Clusters as Model Systems for Condensation and Hydrolysis reactions“   |
| 02/2017 | SFB 1109 International Symposium (Erkner, Deutschland)<br>„Al- & Al-Si-Oxido-Clusters as Model Systems for Condensation and Hydrolysis reactions“  |
| 09/2017 | GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2017 (Berlin, Deutschland)<br>(Posterpreis in der Kategorie „Anorganische Chemie“)<br>“Al- and Al-Si-Oxido-Clusters as Model Systems for Condensation and Hydrolysis Reactions” |
| 09/2017 | SFB 1109 Defense (Berlin, Deutschland)<br>“Siloxanes, Alumoxanes and Alumosiloxanes as Models for Surface Defects in Hydrolysis and Condensation Reactions”  |
| 07/2018 | 15th International Symposium on Inorganic Ring Systems (Kyoto, Japan)<br>“Al- and Al-Si-Oxido-Clusters as Model Systems for Condensation and Hydrolysis Reactions”   |

Im Zeitraum, in dem die Dissertation angefertigt wurde, sind folgende weitere Publikationen entstanden, für die ein Beitrag im Rahmen der Röntgenkristallstrukturanalyse geleistet wurde:

**Weitere Publikationen**

C. Berg, T. Braun, M. Ahrens, P. Wittwer, R. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4300-4304; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 4364-4368.

P. Roesch, U. Warzok, M. Enke, R. Müller, C. Schattenberg, C. A. Schalley, M. Kaupp, T. Braun, P. Wittwer, *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 13964-13972.

M. Wozniak, T. Braun, M. Ahrens, B. Braun-Cula, P. Wittwer, R. Herrmann, R. Laubenstein, *Organometallics* **2018**, *37*, 821-828.

N. Pfister, T. Braun, P. Wittwer, M. Ahrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1064-1070.

P. Roesch, R. Müller, A. Dallmann, G. Scholz, M. Kaupp, T. Braun, B. Braun-Cula, P. Wittwer, *Chem. - Eur. J.* **2019**, *25*, 4678-4682.

Ò. Torres, N. Pfister, T. Braun, P. Wittwer, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6153-6161.

## 6.5 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 42/2018 am 11.07.2018, angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 24.09.2019

.....

## 6.6 Abbildungsverzeichnis aller Verbindungen

